

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOHILOS MAGNÉTICOS:
ALEACIONES DE FENI Y ÓXIDOS DE HIERRO Y DE
COBALTO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Ángel Llavona Serrano

Bajo la dirección de los doctores

María del Carmen Sánchez Trujillo
Lucas Pérez García

Madrid, 2013

Universidad Complutense de Madrid
Departamento de Física de Materiales

Tesis Doctoral



**Electrodeposición de nanohilos magnéticos:
aleaciones de FeNi y óxidos de hierro
y de cobalto**

Ángela Llavona Serrano

Dirigida por
Dra. María del Carmen Sánchez Trujillo
Dr. Lucas Pérez García

Madrid 2012

Porque uno nunca encuentra lo que busca,
sino lo que la realidad le entrega.
JAVIER CERCAS, *Soldados de Salamina*

Índice

1	Introducción	1
1.1	Aleaciones de FeNi	4
1.2	Hierro y óxidos de hierro	5
1.3	Óxidos de cobalto	8
1.4	Objetivos de la tesis doctoral	10
1.5	La memoria	11
2	Técnicas Experimentales	13
2.1	Técnicas de crecimiento	13
2.1.1	Electrodeposición	13
2.1.2	Curvas potencioestáticas	22
2.1.3	Voltametrías cíclicas	22
2.1.4	Electrodeposición de aleaciones	25
2.1.5	Electrodeposición de nanoestructuras	26
2.1.6	Electrodos de trabajo	29
2.1.7	Electrolitos	33
2.1.8	Tratamientos térmicos	33
2.2	Caracterización estructural	34
2.2.1	Difracción de rayos X (XRD)	34
2.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX)	35

2.2.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difrac- ción de electrones (SAED)	36
2.2.4	Microscopia de fuerza atómica	37
2.2.5	Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES)	38
2.2.6	Espectroscopía Raman	39
2.3	Caracterización magnética	40
2.3.1	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	40
2.3.2	Magnetómetro SQUID	40
2.4	Caracterización luminiscente	41
2.4.1	Catodoluminiscencia (CL)	41
3	Codeposición anómala	43
3.1	Teorías sobre codeposición anómala	44
3.2	Electrodeposición de las muestras	45
3.3	Caracterización de las muestras	46
3.3.1	Morfología de las películas delgadas	46
3.3.2	Microestructura de los nanohilos	48
3.3.3	Composición de las muestras	52
3.4	Conclusiones	63
4	Nanohilos de óxidos de hierro	67
4.1	Óxidos de hierro mediante tratamientos térmicos	67
4.1.1	Síntesis de las muestras	68
4.1.2	Caracterización de las muestras	68
4.1.3	Conclusiones	79
4.2	Óxidos electrodepositados	80
4.2.1	Síntesis de las muestras	81
4.2.2	Caracterización de las muestras	81
4.2.3	Conclusiones	88
5	Nanohilos de óxido de cobalto	89
5.1	Síntesis de las muestras	89

5.2	Caracterización de las muestras	90
5.2.1	Morfología de los nanohilos	90
5.2.2	Estructura cristalina	92
5.2.3	Caracterización magnética	93
5.2.4	Catodoluminiscencia	96
5.3	Conclusiones	99
6	Conclusiones	101
6.1	Aleaciones de FeNi	101
6.2	Nanohilos de óxido de hierro	103
6.2.1	Óxidos de hierro mediante tratamientos térmicos	103
6.2.2	Óxidos electrodepositados	104
6.3	Nanohilos de óxido de cobalto	105
A	Lista de acrónimos y símbolos	107
	Referencias	110

CAPÍTULO 1

Introducción

Ya en 1959, varios años antes de recibir el Premio Nobel, el físico Richard Feynman predijo la importancia de poder manipular objetos a pequeña escala. En su conferencia titulada "*There's Plenty of Room at the Bottom*", sentó las bases de lo que posteriormente se conocería como nanotecnología [1]. En esta conferencia, Feynman comentaba que el hecho de poder trabajar con entidades tan pequeñas, como átomos, podría traer nuevas e interesantes aplicaciones a los materiales hasta entonces conocidos. Al ir reduciendo el tamaño de las partículas, los átomos en superficie empiezan a ser comparables en número con los átomos del volumen, y debido a que estos átomos están en un entorno atómico diferente y poseen distintas propiedades, muchas de las propiedades de los materiales, como por ejemplo su punto de fusión, o sus propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas, varían cuando el tamaño de las partículas se vuelve nanoscópico. Estas modificaciones en las propiedades se conocen como efectos de tamaño. Con estas nuevas propiedades aparecen nuevas oportunidades para el desarrollo tecnológico y comercial, lo que ha convertido en pocos años a la nanotecnología en una de las más importantes áreas de investigación.

Los nanomateriales son materiales en los que al menos una de sus dimensiones se ha reducido a dimensiones nanométricas. Así, las películas delgadas (dos dimensiones, 2D), los nanohilos y nanotubos (una dimensión, 1D) y las

nanopartículas y quantum dots (cero dimensiones, 0D) constituyen los nanomateriales básicos. En general, la mayor parte de las aplicaciones se han centrado en el uso de nanopartículas esféricas, probablemente debido a que la síntesis de nanomateriales con esta geometría es más sencilla. Sin embargo, los materiales nanoestructurados en una dimensión (1D), como los nanohilos o los nanotubos, presentan una alternativa muy interesante a las nanopartículas esféricas debido a su gran relación de aspecto (longitud frente a diámetro) y área superficial mucho mayor, lo que les confieren propiedades únicas. Por ejemplo, los nanohilos metálicos pueden formar parte de nanodispositivos como conexiones eléctricas en nanocircuitos, como nanosensores o como nanoelectrodos de alta sensibilidad.

La electrodeposición dentro de los poros de una membrana porosa es un método de síntesis químico mediante el que es posible conseguir una gran densidad de nanohilos con una dispersión de tamaños muy pequeña. Este método de síntesis de nanohilos es muy efectivo debido a su relativo bajo coste, si lo comparamos con las técnicas físicas de crecimiento en vacío y porque permite trabajar a presión y temperatura ambiente. Además mediante electrodeposición se eliminan las restricciones geométricas que tienen las técnicas de crecimiento en vacío al crecer materiales en áreas profundas ¹.

En 1970, Possin [2] publicó el primer trabajo sobre electrodeposición de hilos. En este trabajo presentaba hilos de estaño, indio y zinc de hasta 40 nm de diámetro y 15 μm de longitud crecidos dentro de una película porosa de mica. Este artículo sembró la idea para trabajar en esta dirección, sugiriendo la posibilidad de utilizar membranas de polímeros. A finales de los años 80 se comenzó a utilizar de manera habitual la electrodeposición para la fabricación de nanohilos, usando como plantilla membranas de óxido de aluminio [3, 4] o de policarbonato [5]. Ya en 1994, Charles R. Martin publicaba un artículo de revisión en el que se recogen resultados sobre la utilización de estas membranas porosas para la obtención de nanohilos tanto de polímeros conductores como

¹En el capítulo 2 se explicará con detalle la técnica de crecimiento de electrodeposición.

metales e incluso semiconductores [6].

Desde la antigüedad se ha considerado que los imanes poseen una cierta magia, pueden interactuar entre ellos sin necesidad de tocarse. Han estado presentes en aplicaciones tecnológicas desde antiguo. Basta mencionar la utilización de la brújula en el guiado de embarcaciones, ya utilizada en China en el siglo IX. A día de hoy, casi cualquier aparato que utilizamos a diario tienen en su interior algún tipo de material magnético.

Teniendo en cuenta la importancia de los materiales magnéticos en la tecnología, la tendencia actual de reducir el tamaño de los dispositivos lleva aparejada la necesidad de reducir el tamaño de los materiales magnéticos. En este proceso de reducción de tamaño es importante tener en cuenta que la reducción de tamaño lleva asociada en la mayor parte de los casos un cambio en las propiedades magnéticas.

Esta reducción de tamaño y el cambio de propiedades que supone, puede aprovecharse para explotar las aplicaciones de los nanomateriales. Si consideramos el caso de los nanohilos, sus propiedades magnéticas dependen de su forma ya que su alta relación de aspecto les confiere una alta anisotropía de forma que puede controlar los procesos de imanación. Puede consultarse el artículo de revisión publicado en 2005 por L. Sun y colaboradores [7] para conocer las nuevas propiedades magnéticas que aparecen al reducir el volumen de los materiales así como las posibilidades que abarca el uso en particular de nanohilos magnéticos, como puede ser la introducción de diferentes segmentos a lo largo del nanohilo lo que produce un aumento de los grados de libertad asociado a la forma de cada segmento y al acoplamiento entre capas.

En esta tesis doctoral se han estudiado los procesos de crecimiento de nanohilos metálicos de FeNi mediante electrodeposición en membranas porosas de policarbonato. A su vez, también se han explorado diversas formas de sintetizar nanohilos de óxido de hierro y óxido de cobalto con el objeto de estudiar sus propiedades magnéticas y ópticas.

1.1 Aleaciones de FeNi

El permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) es una de las aleaciones magnéticamente blandas más utilizadas, tanto en física básica como, sobre todo, en aplicaciones en sensores y dispositivos. Esto es debido fundamentalmente a que, además de ser magnéticamente muy blando, su magnetostricción es prácticamente nula, lo que facilita su integración en distintos dispositivos [8]. Además, su alto contenido en Ni proporciona a la aleación una excelente resistencia a la corrosión. Por todo ello, el permalloy ha sido utilizado en cabezas grabadoras de sistemas de grabación magnética [9], en microinductores [10] y en numerosos tipos de sensores magnéticos [11]. Recientemente, tras el nacimiento de la nanotecnología, el permalloy está jugando un papel muy relevante en el desarrollo de nanodispositivos relacionados con la grabación magnética como las memorias magnéticas race-track [12] o la lógica con dominios magnéticos [13], en aplicaciones de espintrónica [14] y magnónica [15] y en otros nanodispositivos [16, 17].

Aunque el permalloy es una de las aleaciones de FeNi más utilizadas, para determinadas aplicaciones es necesario una proporción de Fe y Ni diferente. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones es necesario aumentar el momento magnético de la aleación o aumentar su resistividad, para lo que se aumenta el contenido en hierro. Por ejemplo, la aleación $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$, sustituyó al permalloy en las cabezas de grabación magnética.

Otra aleación de FeNi con alto contenido en Fe, el *invar* ($\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$), presenta un bajísimo coeficiente de expansión térmica, lo que reduce la expansión o contracción de este material con los cambios de temperatura. Por este motivo, las aleaciones de *Invar* son utilizadas cuando se requiere una gran estabilidad de las dimensiones, como instrumentos de precisión, relojes, indicadores de sismos o controladores de temperatura [18].

Las propiedades de las aleaciones de FeNi y, por tanto, la posibilidad de utilizarlas en las distintas aplicaciones, dependen de la composición, por lo que es importante conseguir la composición adecuada. Para obtener aleacio-

nes electrodepositadas con composición controlada y homogénea a lo largo de toda la muestra se requiere, en general, de un gran control de las variables del sistema: densidad de corriente, temperatura, procesos de convección, etc. En el caso de las aleaciones de FeNi hay que tener en cuenta además que en la electrodeposición de aleaciones de metales del grupo del hierro ocurre lo que Brenner denominó *codeposición anómala* [19]. Este proceso hace que el metal menos noble se deposite preferentemente, en contra de lo esperado. Por tanto, la composición de la aleación no se corresponde con la concentración de las especies en el electrolito y, en particular, tendrá un déficit de Ni ². Esto hace que el control de la composición en este tipo de aleaciones sea bastante complicado. Además, la codeposición anómala puede producir cambios de composición a lo largo del crecimiento, cambios que se han medido en la electrodeposición de películas delgadas [20–23] y que pueden producir gradientes de composición importantes en nanohilos electrodepositados.

Considerando la importancia que las aleaciones de FeNi tienen en la nanotecnología y teniendo en cuenta que las propiedades de las aleaciones de FeNi dependen de la composición, hemos considerado muy interesante estudiar el efecto que tiene la electrodeposición anómala en la electrodeposición de nanohilos de FeNi.

1.2 Hierro y óxidos de hierro

Los óxidos/oxihidróxidos de hierro son compuestos que se encuentran en abundancia en la naturaleza y que pueden ser sintetizados con cierta facilidad en el laboratorio. Para simplificar, llamaremos en este trabajo a todos los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos simplemente óxidos de hierro. Los óxidos de hierro presentan diferentes formas cristalinas, conociéndose hoy en día hasta 16 variedades, que muestran una gran diversidad de propiedades químicas y físicas en función de su estructura cristalina y composición química [24].

²La codeposición anómala se explicará en profundidad en el capítulo 3

Los óxidos de hierro son relevantes en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, participando en un gran número de importantes procesos industriales y medioambientales. Entre las aplicaciones más comunes de los óxidos de hierro está su uso como pigmentos, debido al gran abanico de colores que presentan [24]. Los óxidos de hierro también pueden aplicarse a una variedad de áreas tecnológicas como grabación magnética, ferrofluidos, imagen de resonancia magnética, catálisis, etc [24, 25].

En los últimos años se ha centrado mucho la atención en el uso de nanopartículas de óxido de hierro para aplicaciones biomédicas. Debido a que las nanopartículas tienen un tamaño similar al de muchas entidades biológicas, como virus o células, puede existir una mayor interacción entre ellas [25]. Aquí se abre un gran campo de investigación.

El cáncer es hoy en día una de las principales causas de muerte en el mundo. Para la mayoría de los pacientes con cáncer la quimioterapia y la radioterapia son los tratamientos más efectivos. Sin embargo, estas dos técnicas, además de dañar los tejidos cancerígenos, provocan daños en los tejidos normales y producen dolor al paciente [26]. Una de las nuevas alternativas para el tratamiento del cáncer es la hipertermia, tratamiento que consiste en el aumento de la temperatura hasta los 41-42°C, en una zona del cuerpo específica, con lo que se consigue la necrosis de las células de dicha zona. En tumores externos, como puede ser el cáncer de mama, el calentamiento se realiza mediante un dispositivo externo [27]. Sin embargo, en el caso de tumores en los que no se pueda tener un fácil acceso se podría recurrir a las nanopartículas magnéticas, que se podrían introducir por el torrente sanguíneo y dirigir hacia la zona a tratar mediante gradientes de campo magnético, o bien, podrían inyectarse directamente en el área afectada [28-30]. En los últimos años se han disparado los estudios en esta dirección y actualmente una empresa alemana, MagForce [31], ya comercializa fluidos de nanopartículas de óxido de hierro para el tratamiento del cáncer en humanos como terapia complementaria a las ya establecidas.

Además de la posibilidad de calentar tejidos cancerígenos, se puede multiplicar el efecto beneficioso de las nanopartículas magnéticas en el campo de la medicina si éstas se utilizan como portadores para liberación local y controlada de fármacos. Una vez que las partículas están en la zona que se quiere tratar, el fármaco puede ser liberado actuando remotamente sobre la partícula. Con esta liberación local se consigue una disminución de la toxicidad y de los efectos secundarios en las zonas sanas del organismo. Además la cantidad de fármaco administrada es considerablemente menor y su concentración es constante sin los altibajos característicos de los métodos actuales de administración, como es la ingesta oral o las inyecciones [32].

Dentro de las aplicaciones de diagnosis, hoy en día en el 40-50 % de los exámenes de resonancia magnética es necesario aplicar un medio de contraste. Estos contrastes contienen nanopartículas paramagnéticas, por ejemplo basadas en gadolinio, o nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro. La investigación en este área se centra en desarrollar nuevos agentes que hagan posible la detección prematura de determinadas enfermedades. Esto se consigue funcionalizando las nanopartículas con moléculas y receptores específicos que reconozcan células, proteínas u otros elementos característicos de las zonas dañadas. Se ha demostrado en uso clínico que los agentes de contraste son seguros y bien tolerados por el organismo [33].

El hecho de utilizar nanohilos en vez de nanopartículas abre nuevos horizontes debido a los grados de libertad que estos presentan. En la universidad de Johns Hopkins han estudiado las ventajas de nanohilos de dos segmentos, Ni/Au [34,35] y Pt/Au [36], que permiten una funcionalización o recubrimiento de la superficie por segmentos en función del material. Por otro lado, la utilización de nanotubos para la liberación controlada de fármacos permitiría disponer de dos superficies, la externa y la interna, pudiendo funcionalizar con dos especies diferentes [37,38]. Ya se han realizado algunos estudios para ver la reacción que presentan diferentes tipos de células en contacto con nanohilos, como por ejemplo la toxicidad o internalización de los nanohilos, mostrando

resultados prometedores [39–42].

Puesto que el óxido de hierro es uno de los materiales aprobados por la FDA para su uso biológico y además, la gran reactividad que presentan los óxidos los hacen muy adecuados para posteriores funcionalizaciones, la utilización para aplicaciones biomédicas de nanohilos de óxidos de hierro parece una de las líneas a seguir. Existen algunos trabajos sobre la síntesis de nanohilos de hierro y óxidos de hierro mediante electrodeposición en los poros de membranas porosas. Borissov [43], Baik [44], Thongmee [45] y Haehnel [46], entre otros, han estudiado la electrodeposición de nanohilos de hierro, llegando a obtener en algunos casos nanohilos monocristalinos. En 2004 Zhang [47] consiguió nanohilos de hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) y maguemitita (γ -Fe₂O₃) a partir de diferentes tratamientos térmicos una vez obtenido nanohilos de β -FeOOH por electrodeposición. Abid en 2006 [48] estudió las propiedades de magnetotransporte de nanohilos de magnetita electrodepositados directamente en los poros de membranas de policarbonato.

En esta tesis consideramos interesante seguir trabajando en esta dirección para poder conseguir nanohilos de diferentes óxidos de hierro y estudiar en profundidad sus propiedades magnéticas, así como explorar la posibilidad de realizar una oxidación parcial para obtener nanohilos con estructura tipo núcleo/corteza que puedan combinar las propiedades de diversos óxidos.

1.3 Óxidos de cobalto

El Co₃O₄ es un material antiferromagnético con interesantes propiedades magnéticas [49], ópticas [50] y de transporte en la escala nanométrica. Entre los óxidos de transición, el óxido de cobalto Co₃O₄ se usa hoy en día como pigmento para vidrios y cerámicas, sensores de gas [51], ánodos para baterías [52], catálisis [53, 54] y dispositivos electrónicos [53, 55]. Una aplicación emergente del Co₃O₄ es su uso como electrodo en supercapacitores electroquímicos siendo una alternativa al establecido RuO₂, material muy caro [55–57]. Por otra parte, se puede usar nanohilos de cobalto parcialmente oxidados para estudios

fundamentales de magnetismo de superficie [58] o anisotropía de canje [59] en sistemas tipo núcleo/corteza.

Centrándonos en las propiedades luminiscentes de los óxidos de cobalto, se puede decir que éstas casi no han sido estudiadas hasta ahora, probablemente debido a su baja eficiencia cuántica. De hecho, los óxidos magnéticos casi no presentan propiedades luminiscentes y parece necesaria la presencia de alguna impureza en el óxido para que, bien actúe como emisor o bien induzca emisión de los iones metálicos del material. Sin embargo, esta situación puede cambiar al reducir el tamaño del cristal debido a efectos de superficie, a defectos en la estructura, a una alteración de la densidad electrónica en la banda de valencia y a un aumento simultáneo del acoplamiento electrón-fonón y de la deslocalización de carga inducida por una reducción de la barrera de transferencia de energía entre iones. La observación de luminiscencia en óxidos magnéticos puede ser interesante en aplicaciones donde los fenómenos ópticos y magnéticos puedan ir acoplados.

Se han explorado diferentes métodos para conseguir nanohilos o nanotubos de Co_3O_4 . Por ejemplo, Li y col. [51] han sintetizado nanotubos policristalinos de Co_3O_4 mediante descomposición química térmica de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con plantillas de alúmina y Nam y col. [60] han obtenido nanohilos policristalinos de Co_3O_4 en un proceso que implica la interacción de un virus con los iones metálicos del medio que le rodea. Sin embargo, estos procesos son bastante complicados. Dong y col. [61] han utilizado un método más sencillo para la síntesis de nanohilos de Co_3O_4 oxidando directamente láminas de cobalto puro. No obstante, Dong y col. sólo obtienen NWs en los extremos de la lámina, haciendo este método de síntesis no muy efectivo. Sin embargo, como ya hemos explicado anteriormente, mediante electrodeposición dentro de los poros de una membrana que actúa de plantilla se puede conseguir una gran densidad de nanohilos con una distribución de tamaños muy controlada. Por todo ello, consideramos interesante sintetizar nanohilos de Co_3O_4 y estudiar su morfología y propiedades de catodoluminiscencia.

1.4 Objetivos de la tesis doctoral

El principal objetivo del trabajo de esta tesis doctoral ha sido la **fabricación de nanohilos** con diferentes aplicaciones tecnológicas mediante **electrodeposición** dentro de los poros de membranas de policarbonato, el estudio de los procesos de crecimiento y el estudio de sus propiedades estructurales, magnéticas y luminiscentes. A continuación se recogen los objetivos detallados, siguiendo el orden de los capítulos que constituyen esta tesis.

Electrodeposición de aleaciones de FeNi:

- Analizar los procesos de codeposición anómala en la electrodeposición de aleaciones de FeNi en forma de nanohilo.
- Estudiar el posible gradiente de composición en los nanohilos debido al efecto de la codeposición anómala.
- Establecer los parámetros para la obtención de nanohilos de composición homogénea y controlada.

Electrodeposición de nanohilos de óxido de hierro:

- Obtener nanohilos de óxido de hierro mediante tratamientos térmicos de nanohilos de hierro previamente electrodepositados. Estudiar sus propiedades estructurales y magnéticas.
- Obtener nanohilos de óxido de hierro mediante su electrodeposición directa en membranas porosas. Estudiar sus propiedades estructurales y magnéticas.

Electrodeposición de nanohilos de óxido de cobalto:

- Obtener nanohilos de óxido de cobalto mediante electrodeposición de nanohilos de cobalto y posterior tratamiento térmico. Estudiar sus propiedades estructurales y magnéticas.
- Estudiar las propiedades de luminiscencia de los nanohilos obtenidos.

1.5 La memoria

Recogemos en esta memoria los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral y que mantienen una relación directa con los objetivos mencionados anteriormente. La memoria se encuentra dividida en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Este capítulo incluye una introducción al tema de la nanotecnología, en particular al caso de nanohilos. Se centra en los materiales estudiados en esta tesis que son las aleaciones de FeNi, los óxidos de hierro y los óxidos de cobalto. Además incluye los objetivos principales de este trabajo de investigación así como la estructuración de esta memoria.

Capítulo 2. En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas tanto para el crecimiento como para la caracterización. La mayor parte de este capítulo se ha dedicado a explicar en profundidad la técnica de electrodeposición puesto que es la técnica utilizada para el crecimiento de todas las muestras de este trabajo.

Capítulo 3. Los resultados más relevantes del estudio del efecto de codeposición anómala en el crecimiento de películas delgadas y nanohilos de aleaciones de FeNi se recogen en este capítulo. Se ha estudiado la composición de las muestras en función del potencial de crecimiento, así como la variación de composición a lo largo de la longitud de los nanohilos. Además se han incluido estudios electroquímicos para explicar las diferencias encontradas entre los diferentes sustratos.

Capítulo 4. Este capítulo se divide en dos secciones: nanohilos de óxido de hierro obtenidos por oxidación de nanohilos de hierro previamente electrodepositados y nanohilos de óxido de hierro crecidos directamente mediante electrodeposición. Se recogen los resultados de la caracterización morfológica, estructural y magnética de las muestras.

Capítulo 5. El último capítulo dedicado a resultados experimentales recoge las medidas de caracterización de los nanohilos de óxido de cobalto obtenidos mediante un tratamiento térmico posterior a la electrodeposición de nanohilos

de cobalto. Se han realizado estudios morfológicos y estructurales y se han medido sus propiedades magnéticas y de catodoluminiscencia.

Capítulo 6. Este es el capítulo destinado a la presentación de las principales conclusiones obtenidas durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

CAPÍTULO 2

Técnicas Experimentales

En este capítulo se recoge una breve descripción de las técnicas experimentales usadas en la presente Tesis Doctoral, tanto de crecimiento como de caracterización.

La mayor parte de los experimentos se han desarrollado en el Dpto. de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid, así como en los Centros de Asistencia a la Investigación (CAIs) de esta misma universidad. Parte de las medidas magnéticas se han realizado en el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM) de la Universidad Politécnica de Madrid y en el Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA).

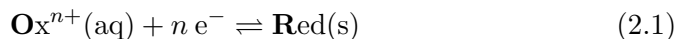
2.1 Técnicas de crecimiento

2.1.1 Electrodeposición

La electrodeposición¹ de metales puros y aleaciones tiene su base en el proceso químico de reducción de cationes mediante la ganancia de electrones. Este proceso tiene lugar en la superficie de un electrodo, llamado cátodo o electrodo de trabajo, en el que se deposita el material deseado. La reacción por la que

¹El contenido de esta sección se ha extraído principalmente de las referencias 62-64.

se deposita material se puede representar mediante la ecuación siguiente:



donde n indica el número de electrones involucrados en la reacción.

Para que la reacción electroquímica ocurra es necesario una reacción de oxidación que aporte los electrones necesarios. Esta reacción ocurre en el ánodo. En general los ánodos suelen ser de un material inerte, para que no interfiera en la reacción, o de algún material cuyos iones estén ya presentes en el electrolito evitando así la posible contaminación del mismo. Anódo y cátodo están sumergidos en una disolución que contiene los iones de los metales que se quieren depositar. Esta disolución se denomina electrolito. En este trabajo de investigación se utilizarán electrolitos de base acuosa. Por lo general se introduce un tercer electrodo, electrodo de referencia, para que la respuesta I-V de la celda sea solamente la característica del cátodo. Entonces el potencial se controla mediante un circuito externo, llamado potencióstato. El potencióstato controla el potencial entre el cátodo y el electrodo de referencia haciendo circular entre ánodo y cátodo la corriente eléctrica necesaria. Un esquema de una celda electroquímica se muestra en la figura 2.1.

Cuando un electrodo se sumerge en un electrolito se produce una distribución de cargas tanto en la superficie del electrodo como en el volumen adyacente. Esta distribución de cargas existente en la intercara metal-electrolito se denomina doble capa eléctrica. Si el electrodo es un buen conductor, las cargas se concentrarán en su superficie. Sin embargo, en el electrolito la distribución de cargas tiene lugar en un volumen finito. En la zona más cercana al electrodo, llamada plano interno de Helmholtz (*inner Helmholtz plane*: IHP), se encuentran las especies adsorbidas específicamente. Los iones solvatados, por su parte, no pueden acercarse tanto a la superficie y se mantienen a una cierta distancia formando el llamado plano externo de Helmholtz (*outer Helmholtz plane*: OHP). La distribución de estos iones es tridimensional y se extiende hasta el final de la capa de difusión, donde la concentración de iones iguala a la del volumen del electrolito. Una representación de estas capas puede verse

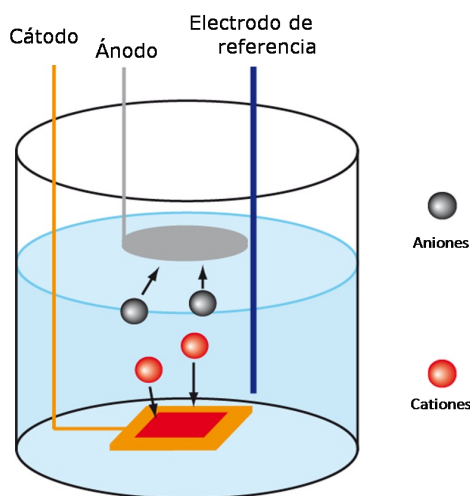


Figura 2.1. Esquema de una celda electroquímica, donde se han representado la disposición del electrodo de trabajo, del ánodo y del electrodo de referencia.

en la figura 2.2.

Cuando se aplica un potencial en el cátodo, la concentración de iones en la superficie disminuye. Se crea entonces un gradiente de concentración de iones en la zona del electrolito cercana al cátodo que se denomina capa de difusión. Para que se pueda dar la electrodeposición, los iones en disolución tienen que llegar a la superficie del cátodo, adsorberse en su superficie y, una vez allí, reaccionar con el cátodo mediante una reacción de transferencia de electrones. Los productos, una vez reducidos, pueden ser incorporados a la superficie del cátodo, o bien pueden desorberse y volver a difundir hacia el volumen del electrolito. Esta idea está representada en la figura 2.3.

Hay por tanto dos procesos involucrados en la electrodeposición, procesos que están sucediendo de manera continua y simultánea: transporte de masa y transferencia de electrones. El proceso que sea más lento será el proceso limitante de la reacción. Por ello, para poder entender las reacciones que se llevan a cabo en la celda electroquímica tenemos que estudiar tanto la reacción de transferencia de electrones como los procesos de transporte de iones.

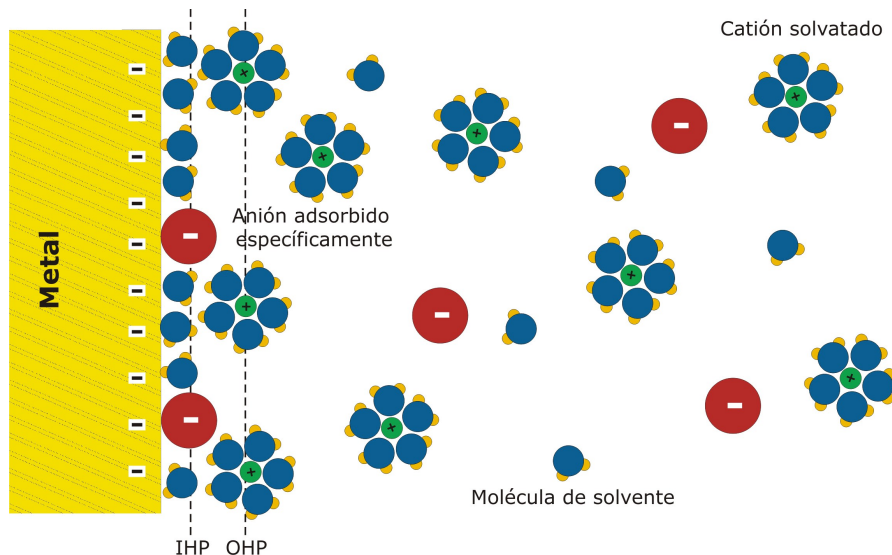


Figura 2.2. Esquema de la doble capa formada al sumergir un metal en un electrolito. Aparecen indicados los planos de Helmholtz.

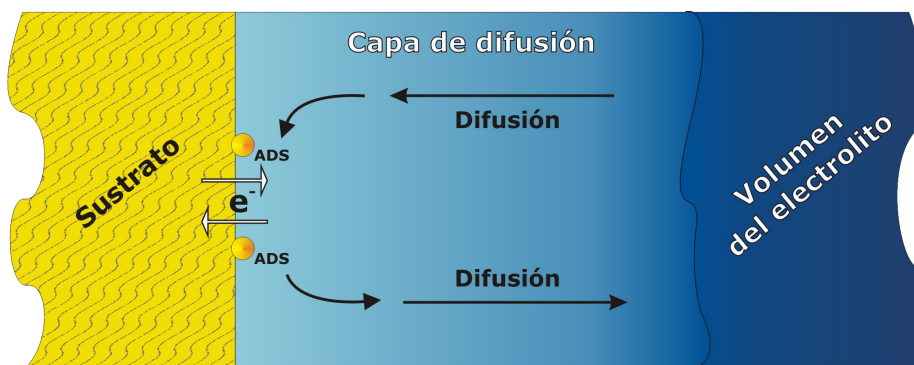


Figura 2.3. Esquema de los procesos involucrados en una reacción electroquímica: difusión, adsorción y transferencia de electrones.

Transferencia de electrones

En general, cuando un metal se sumerge en una disolución que contiene sus mismos iones, los átomos de la superficie del metal se hidratan y se disuelven. Así mismo, los iones de la solución se depositan sobre el metal. El potencial para el que la tasa de estas dos reacciones es la misma se denomina potencial de equilibrio. La expresión matemática que relaciona la concentración de especies con el potencial de equilibrio de la reacción de reducción/oxidación se denomina ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (2.2)$$

donde R es la constante de los gases ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura, F es la constante de Faraday ($96485.3 \text{ C mol}^{-1}$), n es el número de electrones que se transfieren, E^0 es el potencial estándar (valor del potencial de equilibrio cuando todos los reactivos y productos tienen actividad igual a 1) y $[O]$ y $[R]$ son las concentraciones de los elementos que se oxidan y se reducen, respectivamente ².

Experimentalmente no es posible medir valores absolutos de potencial sino que medimos diferencias de potencial. Esto hace que sea necesario disponer de un electrodo de referencia bien definido a partir del cual se puedan medir los demás potenciales. Por convenio, se toma como potencial de referencia ($E^0=0.000 \text{ V}$) el potencial del electrodo estándar de hidrógeno (*SHE*, en inglés). Los potenciales estándar de electrodo están tabulados para muchas reacciones. Las especies con un valor E^0 positivo se reducen con más facilidad, siendo agentes oxidantes más efectivos y los de E^0 negativo tienden a oxidarse. En la tabla 2.1 se recogen algunos de los potenciales estándar para las especies utilizadas en esta Tesis Doctoral:

²Más correctamente la ecuación de Nernst se define como:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.3)$$

donde a_X es la actividad del elemento X. Sin embargo, para concentraciones diluidas, $a_X \simeq [X]$, lo que simplifica los cálculos.

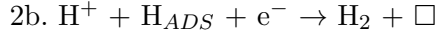
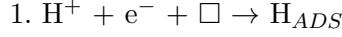
Tabla 2.1. Potenciales estándar de electrodo.

Reacción	E_0 a 25°C (V)
$\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}_2$	+0.222
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.409
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277

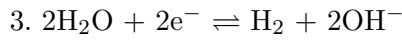
En electrolitos acuosos, la evolución de hidrógeno (HER - Hydrogen evolution reaction) es una de las reacciones más importantes puesto que, debido a su potencial de equilibrio, tiene lugar simultáneamente a la deposición de metales para la mayoría de los potenciales usados en electrodeposición. El hecho de que haya otra reacción desarrollándose al mismo tiempo que se deposita el metal deseado, implica que la eficiencia de la reacción será más baja, y que al involucrar protones puede haber cambios de pH en las proximidades de la superficie del cátodo, e incluso puede haber un bloqueo parcial de la superficie debido a burbujas de H_2 gas adheridas a las superficie.

La evolución de hidrógeno puede venir tanto de la reducción de protones como de la reducción de moléculas de agua. La reducción de protones influye principalmente en el rango de sobrepotenciales bajos y tiene lugar mediante diferentes procesos (John O'M. Bockris, Shahed U. M. Khan, Surface electrochemistry: a molecular level approach, Plenum Press 1993). Primero un protón se adsorbe en la superficie del cátodo (H_{ADS}) mediante la ganancia de un electrón a través de un espacio vacío en la superficie (\square), reacción 1. Posteriormente pueden ocurrir dos reacciones diferentes. Dos hidrógenos adsorbidos pueden difundir a través de la superficie del cátodo y dar lugar a la formación de H_2 gas (reacción 2a), o un protón puede reducirse sobre un hidrógeno ya adsorbido (reacción 2b). Cualquiera de estas reacciones puede ser la etapa limitante de la reacción global. Si la reacción 1 es la etapa limitante

habrá pocos H_{ADS} en la superficie del cátodo; por el contrario, si cualquiera de las dos reacciones secundarias ocurre muy lentamente, la superficie del cátodo estará parcialmente ocupada por H_{ADS} .



Según se va aumentando el sobrepotencial, empieza a cobrar importancia la reducción de moléculas de agua, la cual viene expresada por la reacción 3:



El potencial calculado mediante la ecuación de Nernst es un potencial en equilibrio. Pero para que tenga lugar la reacción deseada a una velocidad apreciable es necesario aplicar un potencial adicional, denominado sobrepotencial (η).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.4)$$

donde E es el potencial real del electrodo y E_{eq} el potencial de equilibrio.

Cuando se aplica un potencial negativo en un electrodo estamos elevando la energía de los electrones y por lo tanto, estos electrones tendrán energía suficiente para pasar a los estados vacantes de los iones del electrolito. Se dará por tanto un flujo de electrones desde el electrodo al electrolito originando una corriente de reducción. Las concentraciones de O y R variarán para seguir satisfaciendo la ecuación de Nernst, ecuación 2.2. La corriente generada en el electrodo al aplicar un potencial se puede describir mediante la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 2.5). Esta ecuación describe la cinética de la reacción de una forma general, sin restringirse sólo a situaciones de equilibrio:

$$i = i_0(e^{\alpha_A f \eta} - e^{-\alpha_C f \eta}) \quad (2.5)$$

donde η es el sobrepotencial, α_A y α_C son constantes con valores entre 0 y 1 (generalmente estimado en 0.5) que se conocen como coeficientes de transferencia para las reacciones anódica y catódica respectivamente y $f = nF/RT$. En general, es más común usar las formas límite de esta ecuación, denominadas ecuaciones de Tafel. Para valores grandes de η (potencial muy negativo en

en reacciones catódicas), la ecuación se reduce a:

$$\log|i| = \log i_0 - \frac{\alpha_C n F}{2.3 RT} \eta \quad (2.6)$$

Y para valores muy pequeños de η , tenemos:

$$i = i_0 \frac{n F}{RT} \eta \quad (2.7)$$

Transporte de iones o de masa

En general, en los sistemas electroquímicos es necesario considerar tres tipos de transporte de masa:

Migración: La migración es el movimiento de especies con carga eléctrica debido a un gradiente de potencial eléctrico. Para que este mecanismo no sea relevante para las especies electroactivas (aquellas que intervienen en la reacción de reducción y se incorporan al sustrato), se suelen introducir en el electrolito reactivos no electroactivos que actúan como soporte apantallando el campo eléctrico.

Convección: La convección es el movimiento de las especies debido a fuerzas mecánicas. En general se puede despreciar si los experimentos se llevan a cabo en un electrolito sin agitación. Si interesase introducir agitación forzada, lo recomendable es escoger un sistema en el que la corriente de masa se pueda definir exactamente, como por ejemplo, un electrodo de disco rotante. En nuestros experimentos trabajaremos siempre sin agitación.

Difusión: La difusión es el movimiento de las especies debido a un gradiente de concentración. Cuando en el cátodo se produce la reacción, la concentración de iones en la superficie disminuye, siendo menor que la concentración de especies en el volumen del electrolito. Aparece una zona del electrolito en la cual la concentración de iones varía, denominada capa de difusión. En la mayoría de los experimentos, el espesor de esta capa va aumentando con el tiempo hasta que se alcanza un valor estacionario. La difusión es el mecanismo más importante de movimiento de iones en los procesos de electrodeposición y,

como veremos más adelante, tiene un papel determinante en las propiedades del material depositado.

En ausencia de migración y convección, las ecuaciones que rigen el transporte de masa son las ecuaciones de Fick. A partir de la segunda ley de Fick (ecuación 2.8), suponiendo difusión lineal y perpendicular a un plano infinito podemos escribir:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad (2.8)$$

La corriente límite, que es por definición independiente del potencial, puede escribirse como:

$$i_l = \frac{nFSDC}{\delta} \quad (2.9)$$

donde δ es el espesor de la capa de difusión, S el área del electrodo y D el coeficiente de difusión.

Si la transferencia de masa está gobernada por la difusión, $\delta = \sqrt{\pi Dt}$, entonces la corriente disminuye con el tiempo, dando lugar a la llamada ecuación de Cottrell ³:

$$i(t) = \frac{nFSDC}{\sqrt{\pi Dt}} = \frac{nFSD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.10)$$

Adsorción

Toda los mecanismos que involucren cambios en la superficie del electrodo también afectan a la cinética de reacción. Este es el caso de la adsorción de especies en la superficie del electrodo. Existen dos tipos diferentes de adsorción: la adsorción no específica, basada en fuerzas electrostáticas, y la adsorción específica, basada en una interacción fuerte entre el electrodo y el adsorbato.

Como cabe esperar, la adsorción juega un papel muy relevante en los procesos de electrodeposición cuando el adsorbato es la especie electroactiva (la especie que intercambia electrones) o el producto. Pero la adsorción de especies que no están involucradas directamente en la transferencia de electrones

³Hay que tener en cuenta que para llegar a esta ecuación se ha considerado difusión lineal en un electrodo plano e infinito.

también juega un papel muy importante, al poder cambiar la velocidad de reacción o incluso la morfología de los productos finales. En general, la adsorción de este tipo de especies reducirá la cinética de la reacción redox, debido a una reducción del área del electrodo y/o a que la transferencia de electrones de las especies electroactivas tiene que llevarse a cabo a una distancia mayor. Sin embargo, a veces, esas especies adsorbidas pueden actuar como catalizadores.

La adsorción se expresa generalmente en función de la cobertura de la superficie, θ , es decir, de la fracción de superficie cubierta por el adsorbato. La adsorción es un proceso de competición entre las diferentes especies del sistema por ocupar espacios libres en la superficie.

2.1.2 Curvas potencioestáticas

En las curvas potencioestáticas la corriente entre ánodo y cátodo se registra en función del tiempo para un voltaje aplicado fijo. Supongamos un proceso en condiciones de control por difusión con un electrodo plano. En estas condiciones, si el potencial varía instantáneamente de un potencial E_1 , para el cual no hay reducción de O, a un potencial E_2 , donde se da la reducción de O, la corriente vendrá dada por la ecuación de Cottrell (ecuación 2.10). Como puede verse en la figura 2.4 curva (a), la corriente decae como $t^{-1/2}$.

Si el potencial E_2 es muy pequeño, la respuesta de la corriente tendrá la forma de la curva c de la figura 2.4. Esto es debido a que la concentración de la especie O en la superficie del electrodo prácticamente no varía. Se puede considerar que el sistema está esencialmente en estado estacionario. Para la situación intermedia en la que el ritmo de la difusión y la transferencia de electrones son comparables, la curva I vs t toma la forma de la curva b de la figura 2.4. Se dice que el sistema está bajo control mixto.

2.1.3 Voltametrías cíclicas

En electroquímica se puede conseguir mucha información haciendo un barrido del potencial y midiendo la intensidad que circula por el sistema. En general

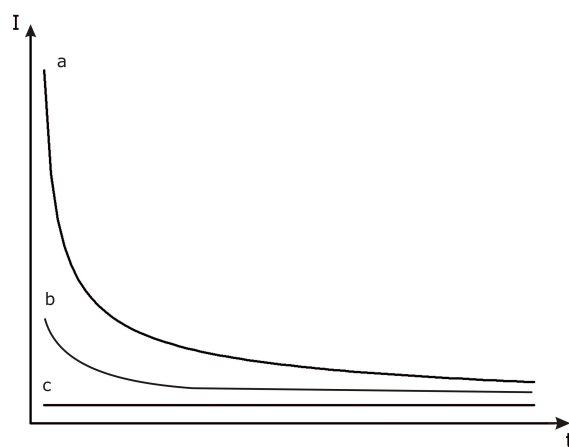


Figura 2.4. Curvas I-t para un experimento potencioestático. El potencial E_2 es escogido tal que en (a) la reacción está controlada por difusión, en (b) existe un control mixto y en (c) la reacción está controlada por la transferencia de electrones.

el potencial se varía linealmente con el tiempo a una velocidad de barrido constante. A este tipo de experimentos se les denomina voltametrías y pueden ser lineales, si el potencial varía de E_1 a E_2 o cíclicas, si se hace también el barrido en sentido inverso, como se indica en la figura 2.5 (a). En este último caso, además de las reacciones de reducción se pueden estudiar también las reacciones de oxidación en el cátodo.

En la figura 2.5 (b) se muestra la señal típica de corriente cuando se realiza una voltametría cíclica. El barrido empieza desde la izquierda de la gráfica corriente/voltaje donde no existe corriente fluyendo. Según el potencial se hace más reductivo la corriente empieza a fluir alcanzando un máximo. A partir de éste, la corriente decae debido a que la difusión no es capaz de compensar el consumo de reactivos. Esta caída de corriente sigue el comportamiento predecido por la ecuación de Cottrell (ecuación 2.10).

La intensidad de los picos depende de la velocidad de barrido, y para reacciones reversibles, reacciones que tienen una rápida transferencia de electrones, la intensidad varía como la raíz cuadrada de la velocidad (figura 2.5 (c)).

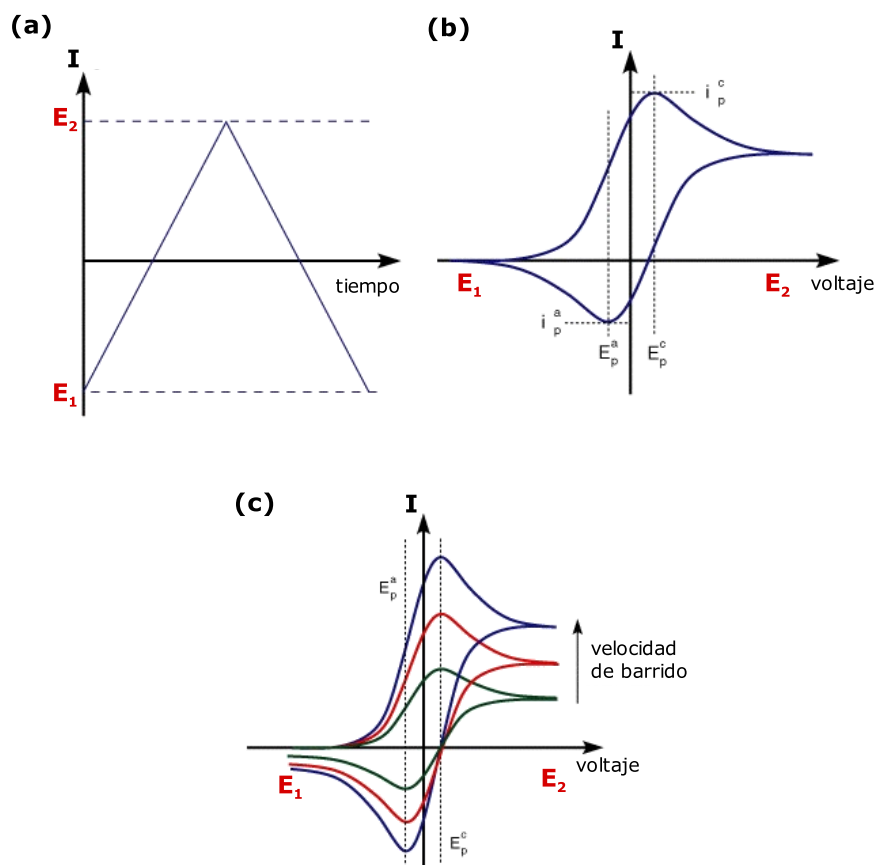


Figura 2.5. (a) Variación temporal de la señal de voltaje utilizada en las medidas de voltametría cíclica, (b) voltametría cíclica para una reacción reversible y (c) voltametrías cíclicas para diferentes velocidades de barrido. E_p^a y E_p^c son los potenciales donde ocurren los máximos de corriente para la reacción anódica y catódica respectivamente, i_p^a y i_p^c son los valores de intensidad correspondientes.

2.1.4 Electrodeposición de aleaciones

La electrodeposición es una técnica que permite la síntesis de aleaciones, en ocasiones con estructuras o fases diferentes a las conseguidas mediante métodos metalúrgicos o técnicas de vacío. Para la electrodeposición de aleaciones es necesario, por definición, la codeposición de dos o más metales. Es decir, iones de ambas especies tienen que estar presentes en el electrolito. Cuando el potencial del electrodo se desplaza a valores más negativos que el potencial de equilibrio, cabe pensar por un lado que la especie que se reducirá antes será la que tenga un potencial estándar menos negativo (o más positivo) y por otro que para conseguir una aleación los potenciales estándar de ambos metales deberían ser parecidos. Sin embargo, es posible depositar aleaciones de elementos con potenciales estándar muy diferentes si se consigue cambiar el valor de las actividades de los iones, por ejemplo, mediante la formación de iones complejos. Cada caso particular requiere un estudio detallado del complejo necesario así como de las concentraciones de las especies para que la codeposición tenga lugar.

Las aleaciones electrodepositadas se clasifican generalmente siguiendo la clasificación fenomenológica de Brenner [19]. Así Brenner distingue entre deposición normal y anormal:

1. *Deposición normal de aleaciones:*

El crecimiento es el esperado en función de los potenciales de equilibrio de los componentes. Este grupo se divide en tres subgrupos:

(a) Codeposición en equilibrio, que puede ser observada para aleaciones formadas por componentes con potenciales en equilibrio muy similares.

(b) Codeposición regular, controlada por la difusión de los iones en todas las especies.

(c) Codeposición irregular, que está parcialmente o totalmente controlada por la transferencia de electrones.

2. *Deposición anormal de aleaciones:*

La deposición no es la esperada teniendo en cuenta los valores de los po-

tenciales de equilibrio de las distintas especies. Entre ellas se encuentra:

- (a) Codeposición anómala, en la que el metal menos noble se deposita preferentemente frente al más noble.
- (b) Codeposición inducida, en la que un metal cataliza la deposición de otro metal.

Haremos una descripción más extensa de la codeposición anómala en la introducción del capítulo 3.

2.1.5 Electrodeposición de nanoestructuras

Dado que es necesaria la transferencia de electrones para que la reacción electroquímica tenga lugar, el cátodo tiene que ser un material metálico o semiconductor dopado. Por tanto, si cubrimos parcialmente el cátodo con un material aislante, el material depositado solo cubrirá las partes conductoras. Basándose en esta idea, se han desarrollado varias técnicas para la síntesis de nanoestructuras mediante electrodeposición, siendo una de las más comunes el uso de plantillas porosas. En 1970 Possin sintetizó microhilos mediante electrodeposición en los poros de mica [2]. A partir de entonces esta técnica ha ido evolucionando hasta poder conseguir nanohilos de tamaños muy homogéneos y diámetros del orden de decenas de nanómetros, crecidos dentro de membranas porosas. Actualmente las membranas más utilizadas son fabricadas con alúmina o policarbonato.

Las membranas de policarbonato se fabrican mediante un proceso de ataque químico selectivo en zonas previamente dañadas mediante irradiación (*track-etching* en inglés) [5]. Las membranas se atacan con iones pesados que dan lugar a un daño lineal que atraviesa el polímero irradiado. Estas zonas dañadas se revelan posteriormente con un agente químico adecuado, dando lugar a poros. Los poros quedan bien definidos pero su distribución es aleatoria. Las membranas así conseguidas tienen una superficie lisa y pueden manipularse con cierta facilidad. Podemos ver una imagen de este tipo de membranas en la figura 2.6 (a).

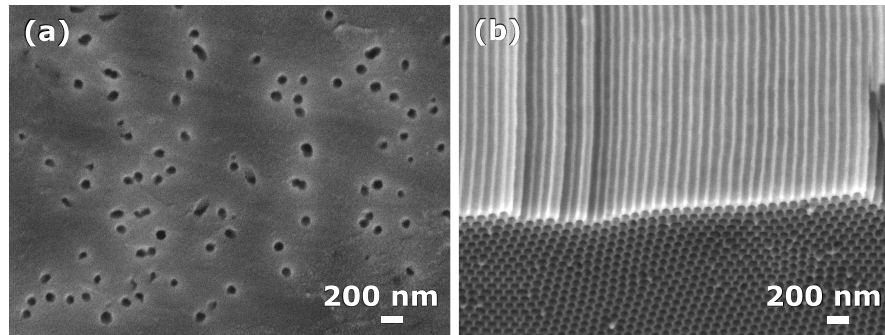


Figura 2.6. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una membrana porosa de policarbonato suministrada por Sterlitech (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una membrana porosa de alúmina con orden hexagonal de poros.

Las membranas de alúmina se preparan mediante un método de anodización de aluminio en dos pasos [3]. La anodización es un método de oxidación electroquímico con el que se consigue incrementar el espesor de la capa nativa de óxido de un metal. Una anodización fuerte da lugar a una distribución aleatoria de poros. Sin embargo con una anodización suave se obtiene una auto-ordenación de los poros formando una estructura hexagonal. En la figura 2.6 (b) se recoge una imagen de este tipo de membranas. Las membranas de alúmina suelen ser bastante frágiles, lo que dificulta su manipulación.

Al igual que en el caso del crecimiento sobre cátodos convencionales, los procesos que gobiernan la electrodeposición de nanoestructuras son la transferencia de electrones y el transporte de masa. Mientras que los procesos de transferencia de electrones son similares a los observados en el caso de electrodos convencionales, la difusión de especies es más complicada ya que la difusión de iones tiene lugar a lo largo de los poros de la membrana. Se observa en este caso un cambio de régimen de difusión en función del tiempo. Los procesos de difusión que se pueden dar en este caso están representados en la figura 2.7. Al principio del proceso, la capa de difusión queda dentro de los poros y se puede considerar que la difusión es lineal (a). Llega un momento en

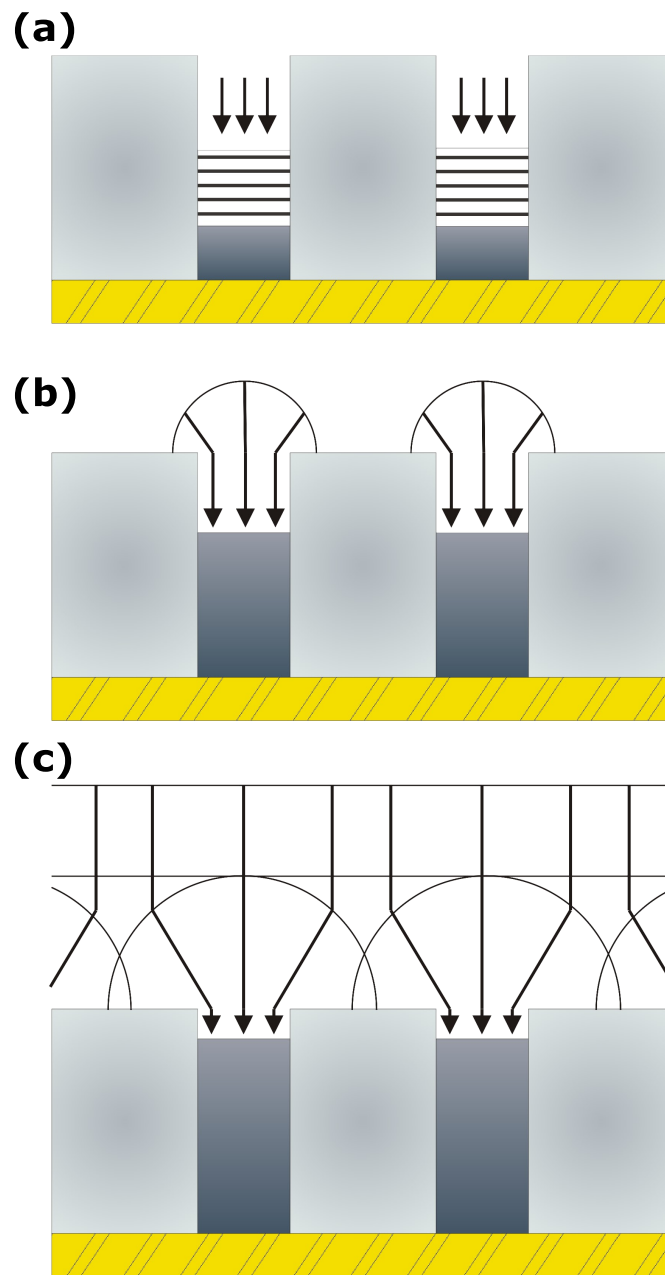


Figura 2.7. Esquema de los regímenes de difusión en membranas porosas. (a) Difusión lineal dentro de los poros, (b) difusión radial, (c) régimen de superposición total.

que la capa de difusión alcanza la boca del poro y empieza a haber difusión radial (b). Cuando las capas de difusión hemisféricas se solapan, dos procesos de difusión lineal tienen lugar, uno dentro de los poros y otro fuera de los mismos (c). Este régimen se denomina Régimen de Superposición Total y es el encontrado generalmente en la membranas comerciales sintetizadas mediante ataque químico selectivo [65].

2.1.6 Electrodo de trabajo

En el desarrollo de esta tesis hemos utilizado dos tipos de electrodos de trabajo: obleas de Si/Ta/Cu evaporadas con Au para el crecimiento de películas delgadas y membranas porosas de policarbonato para la síntesis de nanohilos.

Películas delgadas

Para la electrodeposición de películas delgadas hemos evaporado térmicamente una capa de oro sobre una oblea de Si/Ta(30nm)/Cu(120 nm) suministrada por Silicon Valley Microelectronics, utilizando una evaporadora Edwards Auto 306. Con esto conseguimos que el metal en contacto con el electrolito y sobre el que se va a crecer la muestra sea Au, igual que en el caso del crecimiento de los nanohilos. Podemos por tanto comparar más adecuadamente los procesos que ocurren durante el crecimiento: la adsorción de especies en superficie, el sobrepotencial adecuado para el crecimiento... En la figura 2.8 se muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de la oblea de Si/Ta/Cu una vez evaporada, en la que se pueden apreciar los granos de Au.

Las obleas fueron cortadas en muestras de aproximadamente 6x6 mm² y colocadas en un portamuestras de Cu, realizando un contacto eléctrico entre el Au y el Cu mediante pintura de plata RS 186-3600. El contacto se aisló eléctricamente mediante cinta de Kapton[®], material aislante y químicamente inerte. Previamente al proceso de crecimiento, los sustratos se sumergieron durante 60 s en H₂SO₄ 10 %.

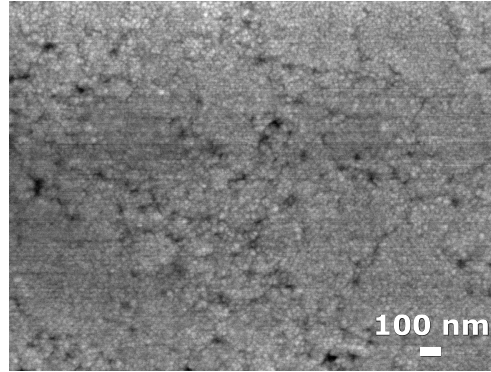


Figura 2.8. Oblea de Si/Ta/Cu sobre la que se ha evaporado térmicamente una película de Au.

Membranas porosas

En el desarrollo de esta tesis se han utilizado membranas porosas de policarbonato de diversos diámetros de poro suministradas por Sterlitech [66]. Las características principales de estas membranas se recogen en la Tabla 2.2. Los poros están distribuidos aleatoriamente, presentando, a veces, un diámetro ligeramente más ancho en el centro del poro debido al proceso de síntesis. Estas membranas han sido escogidas debido a la facilidad con la que los nanohilos se pueden liberar mediante la disolución del policarbonato en diclorometano, así como por su flexibilidad, que permite un manejo más sencillo.

Tabla 2.2. Características de las membranas usadas en este trabajo. La tabla recoge los valores nominales suministrados por Sterlitech.

Diámetro de poro	30 nm	50 nm	100 nm
Densidad de poro	$6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	$6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$	$4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$
Espesor	$6 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$

Antes del proceso de electrodeposición de los nanohilos en el interior de la membrana, es necesario crecer un metal conductor en un lado de la membrana

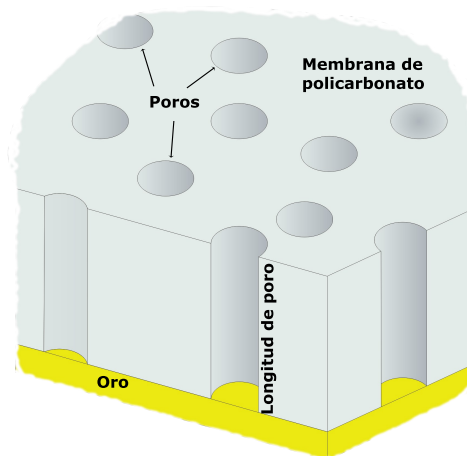


Figura 2.9. Esquema de una membrana de policarbonato con la película de oro evaporada en el extremo inferior.

que actúe de cátodo. Para ello se evapora térmicamente una película de Au con una evaporadora Edwards Auto 306. En la figura 2.9 se ve un esquema de las membranas utilizadas como plantillas en este trabajo. Se han realizado medidas de microscopia electrónica de barrido para estudiar el proceso de evaporación de Au en las membranas. En la figura 2.10 se recogen imágenes de membranas de 30 nm (a) y 100 nm (b) de diámetro de poro nominal por el lado donde se ha evaporado el Au. Se observa que para el caso de las membranas de 30 nm los poros aparecen cerrados casi completamente, aunque se aprecian algunas grietas en la película de Au, mientras que por el contrario, los poros de 100 nm de diámetro se mantienen abiertos. Para estudiar la forma de penetración del Au dentro de los poros, la membrana de policarbonato se ha disuelto con diclorometano. En las figuras 2.10 (c) y (d) se recogen las imágenes de los poros de 30 nm y 100 nm de diámetro respectivamente. Para el caso de los poros de mayor diámetro, el oro ha penetrado por un lateral dejando una parte del poro sin cubrir. En la figura 2.11 se presentan unas imágenes de microscopia electrónica de transmisión en la que se ven los extremos de nanohilos crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro donde se

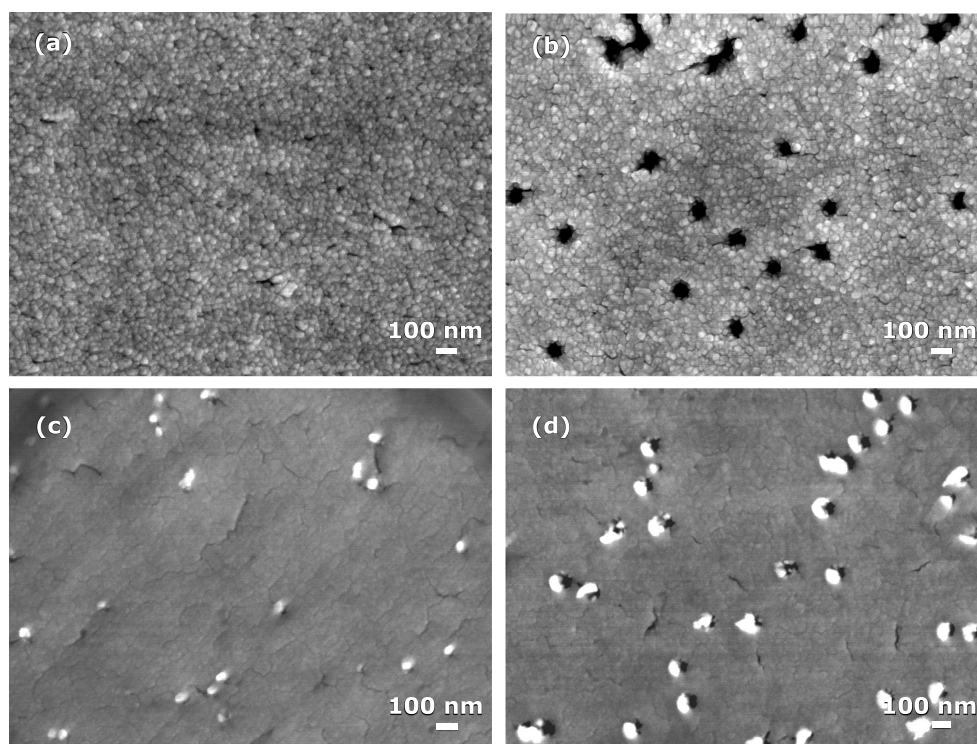


Figura 2.10. Imágenes de SEM de membranas de 30 nm y 100 nm de diámetro de poro por el lado donde se ha evaporado el oro, (a) y (b), respectivamente. Película de oro evaporada sobre membranas de 30 nm y 100 nm de diámetro de poro, una vez eliminada la membrana de policarbonato (c) y (d), respectivamente.

puede apreciar que los nanohilos empiezan creciendo en bisel.

Para eliminar el oro una vez crecidos los hilos (por ejemplo, para hacer medidas de microscopía electrónica de transmisión) se ponen las muestras en contacto con Hg, creándose así una amalgama. Posteriormente, las muestras se lavan repetidamente con agua para eliminar restos de mercurio.

Para disolver la membrana de policarbonato, las muestras se sumergen en diclorometano a 60°C durante 10 minutos. Se centrifugan, se elimina el sobrenadante y se vuelve a añadir diclorometano limpio. Este proceso se repite tres veces. Posteriormente los nanohilos se pueden almacenar en el disolvente

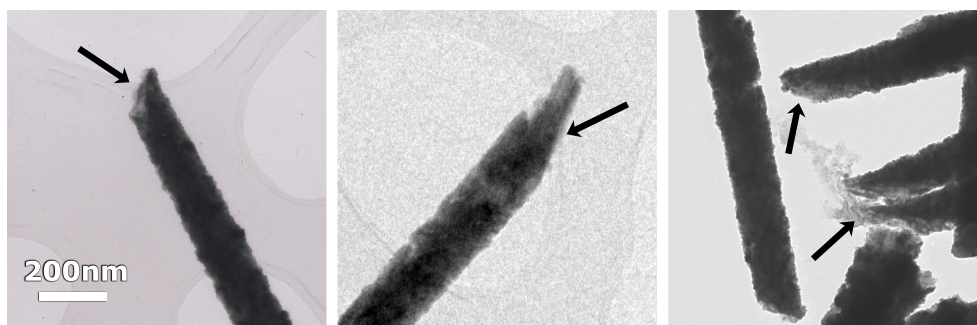


Figura 2.11. Imágenes de SEM de los extremos de nanohilos crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro.

deseado.

2.1.7 Electrolitos

Los electrolitos utilizados en este trabajo son todos electrolitos acuosos, preparados disolviendo los reactivos químicamente puros (calidad PA) en agua desionizada (Millipore).

En cada capítulo se describirá el electrolito usado en cada caso, especificando los compuestos químicos que se han añadido para mejorar las propiedades del electrolito o del material depositado.

2.1.8 Tratamientos térmicos

Para obtener nanohilos de óxido a partir de nanohilos metálicos previamente electrodepositados realizamos el siguiente proceso: colocamos la muestra (membrana con los nanohilos metálicos en su interior) sobre una oblea de silicio y disolvemos la membrana añadiendo unas gotas de diclorometano con ayuda de una pipeta. Intentamos que los hilos queden en su mayoría en una posición vertical, aunque esto muchas veces es muy difícil debido a la gran relación de aspecto que presentan, como se verá mas adelante.

El horno utilizado para los tratamientos térmicos es un horno tubular (CHESA) en el que la temperatura se controla mediante un termopar coloca-

do en el portamuestras. Con ello se consigue que la temperatura de la muestra sea prácticamente igual a la medida. La disposición del horno permite la introducción de un gas, utilizando en este trabajo, cuando se especifique, un flujo de O_2 , así como la posibilidad de realizar vacío mediante una bomba rotatoria.

2.2 Caracterización estructural

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (*X Ray Diffraction*: XRD) es una técnica no destructiva cuya aplicación fundamental es la identificación de las fases presentes en una muestra cristalina. Además, permite estudiar las distancias entre familias de planos y la obtención de los parámetros de red, así como el tamaño de grano, orientación y calidad cristalina. La difracción de rayos X se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de los átomos que forman un cristal. Cuando la diferencia de los caminos ópticos de haces que han atravesado diferentes puntos del cristal es cero o un número entero de veces la longitud de onda (λ) del haz incidente, se obtiene una señal constructiva que puede ser medida por un detector de rayos X (figura 2.12).

Esta idea viene expresada por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.11)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre la familia de planos $\{hkl\}$ y θ_{hkl} es el ángulo entre la radiación incidente y la familia de planos $\{hkl\}$.

Las muestras de este trabajo se han medido en dos configuraciones distintas en función de la preparación de la muestra. Para nanohilos dentro de la membrana, las medidas de XRD se realizaron con incidencia normal en modo de trabajo θ - 2θ . Para nanohilos liberados de la membrana y colocados sobre una oblea de silicio se utilizó una configuración de incidencia rasante para disminuir en la medida de lo posible la contribución de la oblea y conseguir una

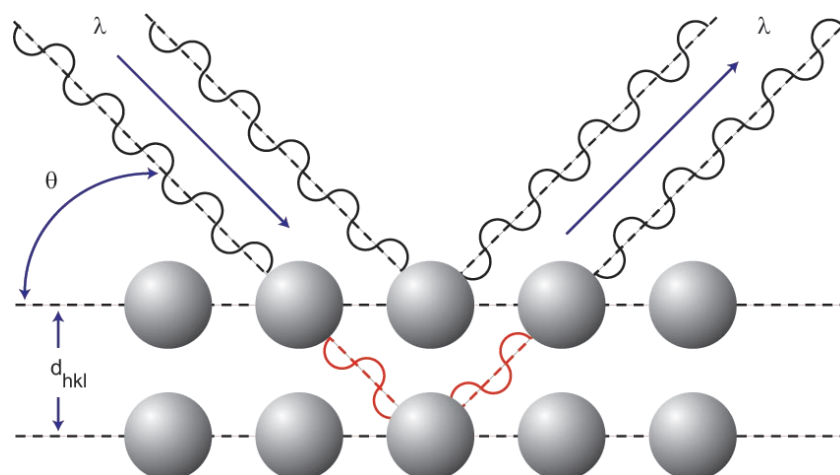


Figura 2.12. Esquema de la dispersión elástica sufrida por los rayos X al penetrar en un material. La diferencia de camino óptico está indicada en rojo. Cortesía del Dr. Manuel Plaza.

mejor señal.

Los difractómetros utilizados en este trabajo han sido un Philips X'Pert-MPD y Philips X'Pert PRO-MRD para trabajar en incidencia normal e incidencia rasante respectivamente. Como fuente de rayos X se empleó un cátodo de cobre, utilizándose la radiación de la línea $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5458 \text{ \AA}$).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*: SEM) se basa en la interacción de un haz de electrones acelerados con la muestra a estudiar. Debido a esta interacción, se pueden recoger diferentes tipos de señales según los procesos que tengan lugar en el material. Para estudiar la morfología de una muestra se recoge la señal que dan los electrones secundarios puesto que permite obtener una reproducción de la topografía de la superficie con una resolución típica del orden del diámetro del haz (10-20 nm en alta resolución).

Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. Puesto que cada átomo emite este tipo de radiación con una energía diferente, analizando la señal emitida se puede conocer los distintos elementos que componen la muestra, pudiendo conocer por tanto la composición de la misma. En esta tesis hemos utilizado la técnica de espectroscopía de dispersión de energías (EDX).

Para los estudios de microscopía, las muestras se han colocado sobre una oblea de silicio y se ha disuelto la membrana con diclorometano para liberar los nanohilos, procedimiento empleado también al realizar tratamientos térmicos a los nanohilos. Por ello, los nanohilos oxidados no requieren de ninguna preparación adicional para realizar las medidas de SEM.

Para el análisis de las muestras de este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico con cañón de electrones de emisión de campo JEM 6335 F, perteneciente al Centro Nacional de Microscopia que forma parte del conjunto de Centros de Asistencia a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (SAED)

En un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*: TEM) una muestra de poco espesor es irradiada con un haz de electrones acelerados con un alto voltaje (100-400 kV). Esta técnica permite estudiar la morfología de la muestra, su estructura cristalina y su composición con gran precisión.

Para las medidas de TEM las muestras se prepararon a partir de disoluciones de nanohilos, preparados como se ha explicado en la sección 2.1.6. Con la ayuda de una pipeta se colocaron unas gotas de cada disolución sobre una rejilla de cobre recubierta de una capa de polivinilformaldehído sobre la que se había depositado previamente una capa de carbono grafito por pulverización catódica.

En el caso de los nanohilos oxidados, para separar los nanohilos del sustrato de silicio se colocó la oblea dentro de un tubo con diclorometano y se transfirieron los hilos del sustrato a la solución con la ayuda de una espátula. Después se utilizaron ultrasonidos y se depositaron unas gotas de esa disolución sobre la rejilla de cobre.

Los microscopios electrónicos de transmisión que se han utilizado en este proyecto son un JEOL JEM2000FX , trabajando a una tensión de aceleración de 200 kV y un JEOL JEM-3000F trabajando a 300 kV, ambos situados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, que forma parte de los Centros de Asistencia a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.4 Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy: AFM*) se basa en la interacción local entre una punta muy fina, con un radio final de unos pocos nanómetros, y la superficie de la muestra. Esta punta, colocada en el extremo de una micropalanca flexible, barre la superficie de la muestra. La fuerza entre la punta y la muestra provoca la deflexión de la micropalanca y esta deflexión se mide mediante la reflexión de un haz laser focalizado en la micropalanca. La señal así obtenida se recoge por un fotodiodo y se convierte en una señal de voltaje. Para hacer una imagen de la topografía, la punta barre la superficie de la muestra, recogiendo la señal en cada punto. En un AFM existen varios modos de operación:

Modo de contacto: La punta se encuentra en contacto mecánico con la superficie de la muestra y la flexión de la micropalanca se va adaptando a la rugosidad de la superficie.

Modo de no contacto: La micropalanca se pone a vibrar en su frecuencia de resonancia a una distancia de la superficie tal que puedan sentirse las fuerzas de Van der Waals . Estas fuerzas harán variar la frecuencia de resonancia cuando varíe la distancia punta-muestra pudiendo visualizar por tanto la topografía.

Modo intermitente o *tapping*: La punta se hace vibrar en su frecuencia de

resonancia para que esté en contacto intermitente con la superficie de la muestra. El sistema experimental mide las variaciones de amplitud de oscilación de la punta debido a la interacción con la superficie.

El AFM utilizado para medir la superficie de las muestras en esta tesis es un Nanotec que trabaja al aire controlado por el sistema *Dulcinea*. Las medidas han sido tomadas en modo de contacto intermitente, con una punta de Si de la marca Nanosensors, tipo PPA-NCHL-20. Las imágenes han sido posteriormente procesadas con el software WSxM v4.0 Beta 5.3 ⁴.

2.2.5 Espectroscopía de absorción de rayos X (XANES)

La espectroscopía de absorción de rayos X en el borde de absorción (*X ray Absorption Near Edge Spectroscopy*: XANES) es una técnica basada en el efecto fotoeléctrico, donde los electrones fuertemente ligados al núcleo absorben rayos X. Las medidas de XANES son muy sensibles a los estados de oxidación y a la coordinación de los átomos estudiados (Ref: Fundamentals of XAFS, Matthew Newville, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL, 2004) por lo que en este trabajo, esta técnica se utilizará para estudiar el estado de oxidación del ion de hierro en diversos óxidos.

Los espectros de absorción de rayos X para el borde K del Fe se midieron en la Línea Española BM25 (SpLine) de la Instalación Europea de Radiación Sincrotrón (*European Synchrotron Radiation Facility*: ESRF) en Grenoble, Francia. Para medir el haz incidente y transmitido se utilizaron dos cámaras de ionización cargadas con nitrógeno y argón, respectivamente, utilizando una configuración de medida en transmisión. Se ha escogido este modo de medida en vez del modo en fluorescencia con intención de evitar efectos de autoabsorción que hacen que la intensidad de fluorescencia dependa del montaje experimental y del espesor de la muestra [67,68].

Las muestras de nanohilos se colocaron entre cinta de kapton formando una

⁴El estudio de AFM se ha realizado con ayuda de Alicia Prados.

película y se midieron a temperatura ambiente ⁵. Como patrones de referencia para poder comparar los espectros de los nanohilos se utilizaron una lámina de hierro y muestras comerciales en polvo de magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y wustita (FeO). El coeficiente de absorción para una energía determinada $\mu(E)$ varía linealmente con la concentración de óxidos, con un valor comprendido entre los valores de absorción de los patrones de referencia. Es decir, si por simplificar consideramos solamente dos tipos óxido diferentes, hematita y magnetita, el coeficiente de absorción podría escribirse como:

$$\mu(E) = f \cdot \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(E) + (1 - f) \cdot \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(E) \quad (2.12)$$

siendo f la fracción de hematita en la muestra [69].

Las medidas de absorción que se muestran en esta memoria son el promedio de la medida de varios espectros, generalmente 3.

2.2.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman se basa en la idea de que al irradiar una muestra con una fuente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja, la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere del haz incidente. Esa variación es característica de la estructura química de cada molécula pudiendo así determinarse los estados vibracionales y enlaces químicos de las especies que componen las muestras [70].

Para realizar las medidas de espectroscopía Raman se utilizó un microscopio confocal Raman WITEC 300R-AFM con una resolución espectral de 0.02 cm^{-1} , con potencia de 0.7 mW, situado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)⁶.

⁵Estos experimentos se llevaron a cabo en colaboración con Begoña Abad, Manuel Abuin, Aida Serrano y el Dr. Miguel Ángel García.

⁶Las medidas de espectroscopia Raman se realizaron con ayuda de Aida Serrano.

2.3 Caracterización magnética

Para estudiar las propiedades magnéticas de los nanohilos hemos hecho diferentes tipos de medidas utilizando tanto un magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*: VSM) como un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

2.3.1 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*: VSM) se compone de un electroimán que crea un campo magnético externo, un dispositivo mecánico, que hace vibrar a la muestra en el seno del campo aplicado, y unas bobinas que detectan el cambio de flujo magnético que les atraviesa debido a la vibración de la muestra. Con ello se puede saber el momento magnético de la muestra al someterla a un campo.

Para estudiar las propiedades magnéticas de los nanohilos se ha utilizado un VSM LakeShore 7304. Este VSM utiliza un electroimán que puede aplicar un campo magnético máximo de aproximadamente 1.2 T. La precisión con la que el sistema es capaz de estabilizar el campo aplicado es de 0.1 Oe y su sensibilidad, proporcionada por la casa comercial, es de 10^{-6} emu. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

2.3.2 Magnetómetro SQUID

El magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) es el sistema experimental de caracterización magnética de mayor resolución, con una sensibilidad, proporcionada por la casa comercial, de 10^{-8} emu.

El sistema está basado en la cuantización del flujo de campo magnético que atraviesa una espira superconductora y en el efecto *Josephson* [71]. Un SQUID consiste en un anillo superconductor con dos uniones débiles. Al hacer pasar la muestra por el interior del anillo, el flujo magnético que atraviesa el anillo cambia, y por tanto, el potencial que llega al detector oscila con el flujo

magnético. Esta señal, convenientemente procesada, proporciona un valor del momento magnético de la muestra.

Las muestras de nanohilos oxidados se prepararon rascando con cuidado los nanohilos de la oblea de silicio con ayuda de unas pinzas de plástico, recogiendo los nanohilos en el interior de una capsula polimérica. Para el caso de nanohilos mantenidos dentro de la membrana, éstos se midieron colocando un trozo de membrana dentro de las cápsulas poliméricas.

Las medidas de SQUID fueron realizadas con un MPMS-XL de Quantum Design, en el CAI de Técnicas Físicas de la UCM o en el Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA). Este sistema experimental aplica campos máximos de 5 T y permite tomar medidas de 2 hasta 300 K.

2.4 Caracterización luminiscente

2.4.1 Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia (CL) es la emisión de luz (fotones) debido a la excitación de la muestra con un haz de electrones. La señal de CL generada en materiales semiconductores es resultado de todos los procesos radiativos debidos a su estructura de bandas, posible impurezas, defectos o nuevas fases (ref 47 de Tesis de Belen). La Figura 2.13 muestra las principales transiciones radiativas que involucran a la banda de conducción (BC), la banda de valencia (BV), niveles aceptores (A) y niveles donores (D).

Las medidas de catodoluminiscencia se han llevado a cabo en el rango del espectro visible usando un SEM Hitachi S2500 con una energía del haz de 20 keV. Los fotones se recogen en un fotomultiplicador Hamamatsu R928P funcionando en el modo de conteo de fotones, conectado a un monocromador Oriel 74100 controlado mediante ordenador ⁷.

Los espectros de CL se han tomado a baja temperatura (85 K). La tem-

⁷Estas medidas han sido realizadas con ayuda del Dr. Carlos Díaz-Guerra, profesor del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.

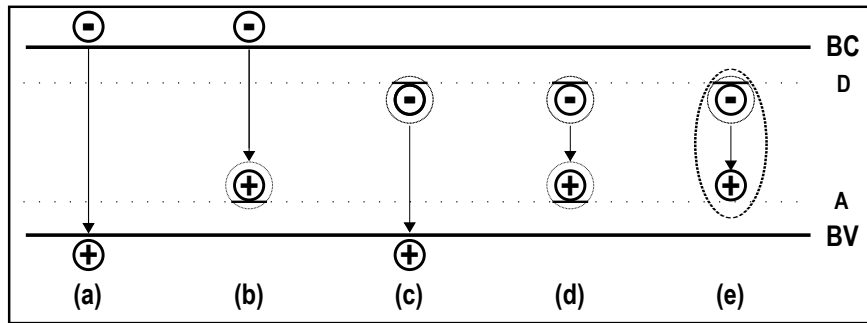


Figura 2.13. Esquema de los principales procesos de recombinación radiativa de un material semiconductor: (a) banda de conducción - banda de valencia, (b) banda de conducción - nivel aceptor, (c) nivel donor - banda de valencia, (d) nivel donor - nivel aceptor y (e) excitón ligado a un nivel donor. Cortesía de la Dra. Belén Alemán

peratura se puede controlar mediante un sistema formado por una termorresistencia, un termopar y un sistema de enfriamiento por medio de nitrógeno líquido que permite trabajar entre 80 y 300 K. El hecho de tomar los espectros a baja temperatura produce una mejora de la calidad de las medidas (relación señal/ruido), debido a que a bajas temperaturas disminuye la probabilidad de recombinación no radiativa consecuencia de la interacción de la radiación con los fonones de la red.

Para el estudio de CL, las muestras no requirieron preparación previa después de haberse oxidado. Con intención de comprobar la influencia del sustrato de silicio sobre las propiedades de catodoluminiscencia, se tomaron espectros de CL en zonas del sustrato sin nanohilos para poder compararlos con los tomados en zonas con una alta densidad de nanohilos.

CAPÍTULO 3

Electrodeposición de FeNi: aumento de la codeposición anómala en nanoporos

En el caso de la electrodeposición de aleaciones de metales del grupo del hierro (hierro, cobalto y níquel), ocurre un fenómeno que se denomina codeposición anómala: el metal menos noble, es decir, el de menor potencial estándar, se deposita antes que el metal más noble. Este fenómeno ha sido muy estudiado durante las últimas décadas debido a la importancia tecnológica que tiene el Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) [8–17] y a la relación directa que existe entre la composición de esta aleación y sus propiedades físicas. Al electrodepositar FeNi, el hierro se deposita preferentemente al níquel, por lo que, en general, las aleaciones resultan enriquecidas en Fe.

En general, para conseguir aleaciones con contenido bajo en Fe se utilizan electrolitos con una concentración de Fe^{2+} muy baja, observándose una disminución del contenido de Fe según avanza el crecimiento [23, 72, 73]. Se han hecho algunos intentos para conseguir la concentración exacta de Permalloy en depósitos homogéneos mediante el uso de electrolitos basados en cloruros

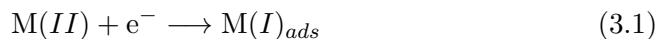
de los iones metálicos [74–76], en vez de en sulfatos como es habitual [77–80] o mediante electrolitos de base no acuosa [81–83].

Es importante destacar que la mayoría de los estudios de codeposición anómala se han realizado utilizando sustratos planos. No existe, sin embargo, un estudio exhaustivo sobre la influencia de la codeposición anómala en la electrodeposición de nanohilos utilizando plantillas porosas.

3.1 Teorías sobre codeposición anómala

Una de las primeras teorías que han tratado de explicar el fenómeno de la codeposición anómala se remonta a 1965 y fue realizada por Dahms y Croll [84]. Atribuyen el efecto a un aumento del pH en los alrededores del electrodo de trabajo debido a la evolución de hidrógeno. Este aumento de pH daría lugar a la formación de hidróxidos, hidróxidos de hierro en mayor cantidad que de níquel (debido a su menor constante de hidrólisis), que precipitarían y bloquearían la superficie del cátodo. Posteriormente se demostró experimentalmente que el aumento del pH cerca del cátodo no es significativo [85–87], lo que condujo a la idea de que fueran los productos hidrolizados en lugar de los hidróxidos sólidos los que se formen cerca del cátodo ya que, para ello sería necesario un menor aumento del pH [85, 86].

En 1993 Matlosz [88] publicó un nuevo modelo basado en la cinética electroquímica de los iones metálicos individualmente, restando importancia a los cambios de pH. Según Matlosz, el mecanismo de electrodeposición de cada metal constaría de dos pasos, siendo el primer paso la adsorción de especies intermedias en la superficie del cátodo (reacción 3.1) y el segundo la reducción de esta especie intermedia (reacción 3.2):



Para el caso de deposición individual de níquel, para sobrepotenciales ba-

jos la reacción estaría limitada por el paso 1 de electroadsorción, siendo la reducción de Ni(I)_{ads} la etapa limitante sólo para sobrepotenciales altos. Sin embargo, para el caso de hierro, prácticamente en todo el rango de sobrepotenciales la etapa limitante sería el paso 2, dando lugar a un bloqueo de la superficie con Fe(I)_{ads} . Sería esta diferencia en la cobertura para los metales por separado la que llevaría a una inhibición de la deposición de níquel en la codeposición de aleaciones. La codeposición anómala se entendería entonces como una competición en la adsorción de iones intermedios. Este modelo fue posteriormente corroborado experimentalmente por Baker [89, 90].

Otros autores [91–94] han estudiado también este efecto y, aunque hoy en día, no se ha llegado a un consenso sobre el origen de este fenómeno, el punto en común de todas estas teorías es que el efecto es producido por un bloqueo parcial de la superficie del cátodo mediante especies adsorbidas o precipitadas.

3.2 Electrodeposición de las muestras

Para estudiar la codeposición de FeNi hemos crecido tanto películas delgadas como nanohilos, de 100 y 30 nm de diámetro de poro, mediante electrodeposición en un rango de potenciales de $E_{vsAg/AgCl} = -0.9$ V a $E_{vsAg/AgCl} = -1.4$ V. Se ha utilizado un electrolito comúnmente usado para el crecimiento de Permalloy [95, 96] compuesto por 0.7M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02M NiCl_2 , 0.03M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de níquel y hierro respectivamente, y por 0.4M H_3BO_3 y 0.017M sacarina como aditivos. El pH se ha ajustado a 2.3 mediante la adición de H_2SO_4 10 %.

En el caso de las películas delgadas hemos parado el crecimiento al alcanzar un valor de carga de 1 C. Para la síntesis de nanohilos, el crecimiento se paró antes de llenar por completo las membranas.

3.3 Caracterización de las muestras

3.3.1 Morfología de las películas delgadas

Comenzamos estudiando mediante microscopía óptica la superficie de las muestras planas. Este estudio permite observar el efecto de la evolución de hidrógeno en la morfología de la superficie a una escala de centenares de micras. Durante el proceso de electrodeposición se generan burbujas de hidrógeno sobre la superficie que producen en la misma poros o agujeros, cuyo tamaño y número dependen del potencial de crecimiento utilizado. En la figura 3.1 se aprecia como, para valores bajos de sobrepotencial, los poros creados por las burbujas de hidrógeno son muy grandes, llegando a alcanzar unos $500\text{ }\mu\text{m}$ en algunos casos (figura 3.1 (a)). Esto es debido a que la tasa de desorción de las burbujas de hidrógeno para esos sobrepotenciales es muy lenta. Según vamos aumentando el sobrepotencial, los poros debido a las burbujas van disminuyendo de tamaño, como se puede ver en la figura 3.1 (b) para un potencial de -1.1 V , llegando a tener prácticamente una superficie sin poros para un potencial de -1.2 V (figura 3.1 (c)). Al aumentar el sobrepotencial, la evolución de hidrógeno es más rápida por lo que las burbujas crecen y se desorben en un tiempo menor [97]. Al aumentar más el sobrepotencial (-1.4 V), volvemos a observar algunos poros de pequeño tamaño, figura 3.1 (d). Para sobrepotenciales tan altos hay que tener en cuenta también la evolución de hidrógeno debido a la reducción del agua, lo que dará lugar a una mayor cantidad de burbujas.

Hemos estudiado la microestructura de las películas delgadas mediante AFM. En la figura 3.2 se recogen las imágenes de topografía para películas delgadas de FeNi crecidas con un potencial de -0.9 V (a), -1.2 V (b) y -1.4 V (c), así como los perfiles de altura obtenidos en las líneas marcadas en las imágenes. Para la película crecida con un potencial de -0.9 V se pueden encontrar islas de diferentes tamaños (desde unos 40 nm hasta 140 nm) observando que no ha habido coalescencia total. Esto puede ser debido a una nucleación pro-

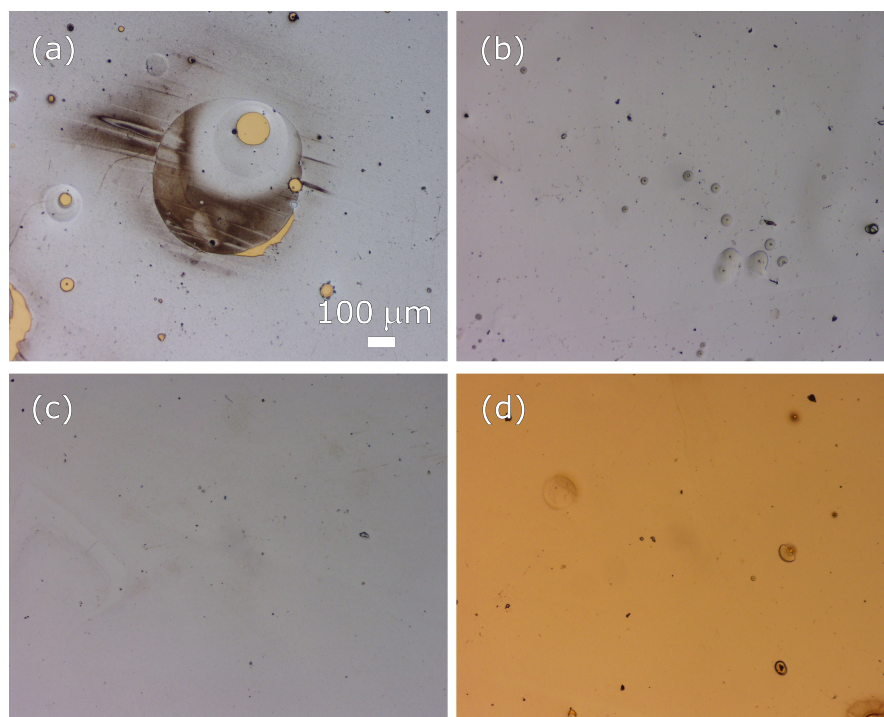


Figura 3.1. Imágenes de microscopía óptica de películas delgadas de FeNi crecidas a potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9 \text{ V}$ (a), $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.1 \text{ V}$ (b), $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.2 \text{ V}$ (c) y $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4 \text{ V}$ (d). La escala es la misma para todas las imágenes.

gresiva. La superficie de esta película delgada es bastante inhomogénea. Por el contrario, para las muestras depositadas con potencial de -1.2 V y -1.4 V se aprecia una buena cohesión entre los granos, de tamaños entre 80-150 nm, y parecen formar una película de buena calidad. La rugosidad RMS en todos los caso es bastante pequeña, con valores de 8.9 nm, 7.2 nm y 6.9 nm para las películas crecidas con potencial de -0.9 V, -1.2 V y -1.4 V respectivamente. Con estos valores se comprueba que la muestra de peor calidad es la crecida con potencial de -0.9 V.

Las curvas de corriente frente al tiempo registradas durante el crecimiento se recogen en la figura 3.3. Con el fin de poder representar todas las curvas en una misma gráfica se han utilizado dos conjuntos de ejes distintos: ejes izquierdo e inferior para curvas correspondientes a potenciales en el intervalo de -0.9 V a -1.05 V y ejes derecho y superior para el resto. Podemos ver que para valores de sobrepotencial pequeños, el tiempo necesario para que se estabilice la corriente es muy grande, unos 300 s para -0.9 V, siendo del orden de 7-10 s para los sobrepotenciales de -1.2 V a -1.4 V. Los procesos de nucleación para sobrepotenciales bajos son muy lentos, teniendo lugar procesos de nucleación secundaria, lo que da lugar a granos de diferentes tamaños. Sin embargo, para sobrepotenciales muy altos se crean un gran número de núcleos prácticamente de forma instantánea. Según aumentamos el sobrepotencial la densidad de corriente aumenta, como predice la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 2.5).

3.3.2 Microestructura de los nanohilos

En la figura 3.4 se muestran imágenes de SEM de nanohilos de FeNi electrodepositados con potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9$ V con diámetros de poro de 100 nm (a) y 30 nm (c) y crecidos a $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4$ V para 100 nm (b) y 30 nm (d). En todos los casos se ha conseguido una gran densidad de hilos, uniformes en diámetro y longitud, con una gran relación de aspecto. Para las muestras crecidas en membranas de 100 nm de diámetro de poro nominal, el diámetro de los nanohilos es de aproximadamente de 165-185 nm, siendo de

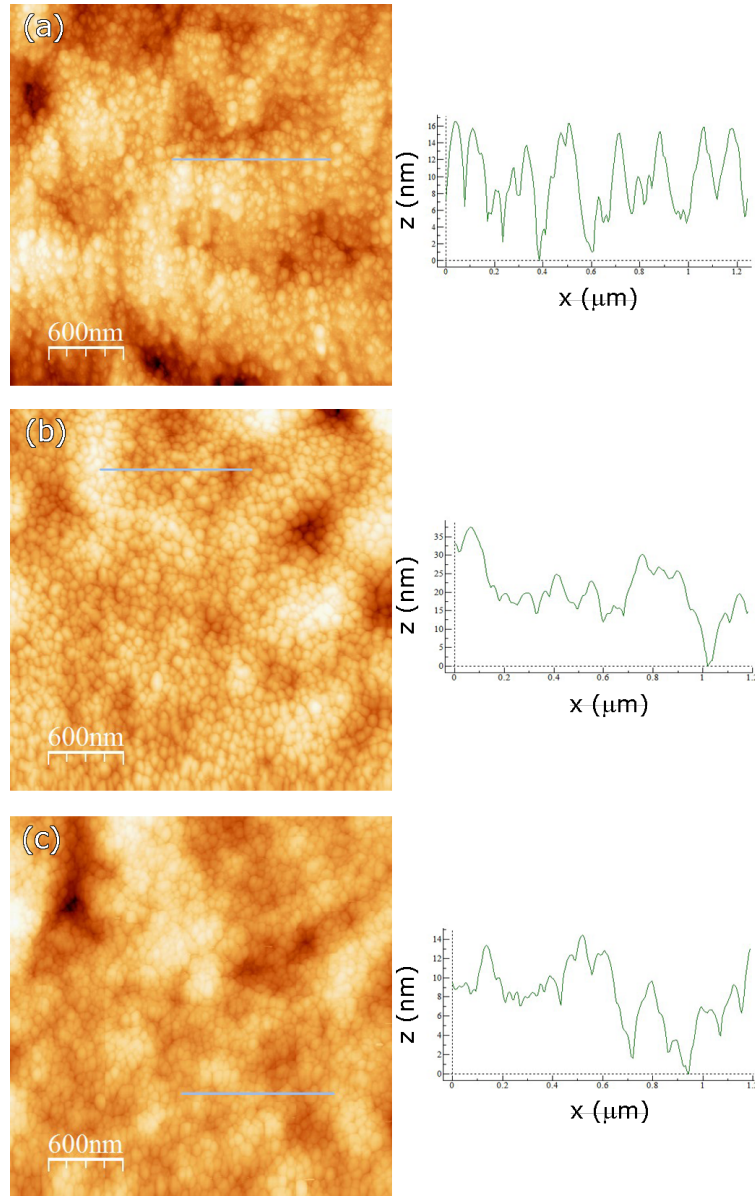


Figura 3.2. Imágenes de topografía de AFM de películas delgadas de FeNi crecidas a potencial de $E_{vsAg/AgCl} = -0.9 \text{ V}$ (a), $E_{vsAg/AgCl} = -1.2 \text{ V}$ (b) y $E_{vsAg/AgCl} = -1.4 \text{ V}$ (c). Al lado de cada imagen se muestran los perfiles de altura correspondientes a las líneas marcadas.

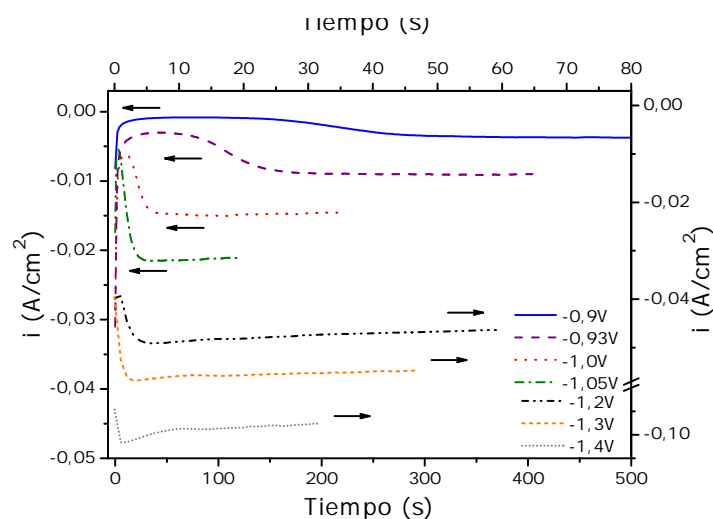


Figura 3.3. Curvas potenciostáticas del crecimiento de películas delgadas de FeNi. Las flechas en el gráfico indican los ejes correspondientes a cada una de las curvas, izquierdo-inferior o derecho-superior.

70-85 nm para los hilos crecidos en membranas de diámetro de poro nominal de 30 nm. Para todos los potenciales estudiados se han obtenido nanohilos cilíndricos compactos. En ningún caso hemos obtenido nanotubos, tal y como otros autores han observado para determinadas condiciones de electrodeposición utilizando membranas porosas [98].

Para estudiar con más detalle la morfología de los nanohilos se han hecho medidas de TEM, recogidas en la figura 3.5. Podemos ver como los hilos no son perfectamente cilíndricos, sino que el diámetro aumenta en un 29 % y un 36 % para los hilos crecidos en membranas de poros con diámetros de 30 y 100 nm respectivamente. Este cambio en la sección transversal de los poros se debe al proceso de obtención de las membranas [99, 100]. Como se ha explicado en el capítulo 2, las membranas de policarbonato se preparan mediante un proceso de irradiación con iones pesados [5]. Estos iones dañan ciertas zonas del polímero que posteriormente son atacadas químicamente de forma preferente. Debido a la forma de irradiación, la zona interna se daña en mayor medida,

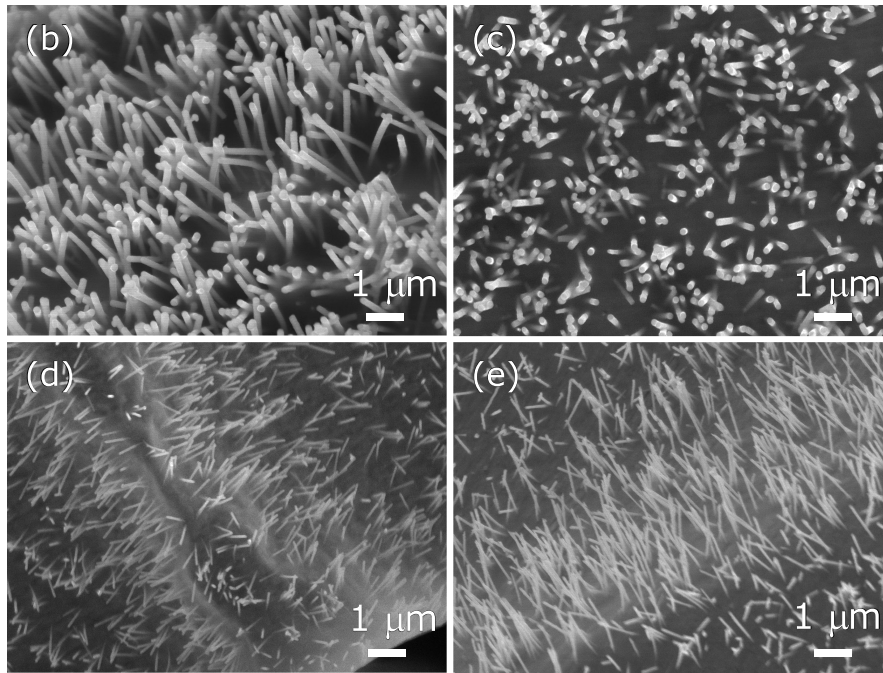


Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanohilos de FeNi de 100 nm de diámetro crecidos a potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9 \text{ V}$ (a) y $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4 \text{ V}$ (b) y de 30 nm a $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9 \text{ V}$ (c) y $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4 \text{ V}$ (d).

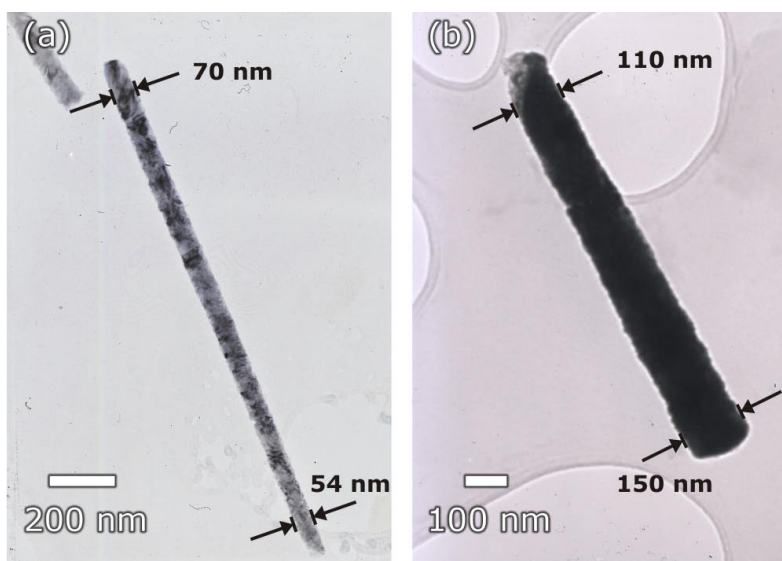


Figura 3.5. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanohilos de FeNi crecidos en membranas de diámetro de poro de 30 nm (a) y 100 nm (b) aplicando un potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.1$ V.

dando lugar a un diámetro superior en la mitad de la longitud de los poros que en los extremos. En nuestro caso, al haber parado el crecimiento antes de haber rellenado los poros completamente, no vemos el efecto de disminución del diámetro que tendría lugar en el extremo opuesto.

3.3.3 Composición de las muestras

La figura 3.6 muestra la concentración de hierro de las muestras electrodepositadas, medida mediante EDX, en función del potencial de crecimiento. Para las películas delgadas, las medidas se tomaron en el centro de la muestra. Para los nanohilos se escogió una zona con alta densidad de hilos, por lo que esta medida es un valor medio de un conjunto de hilos. En todos los casos se realizaron varias medidas en diferentes áreas para ver la dispersión. El valor representado en la figura es la media aritmética de todas las medidas tomadas. Las barras de error se calcularon como la desviación máxima con respecto al

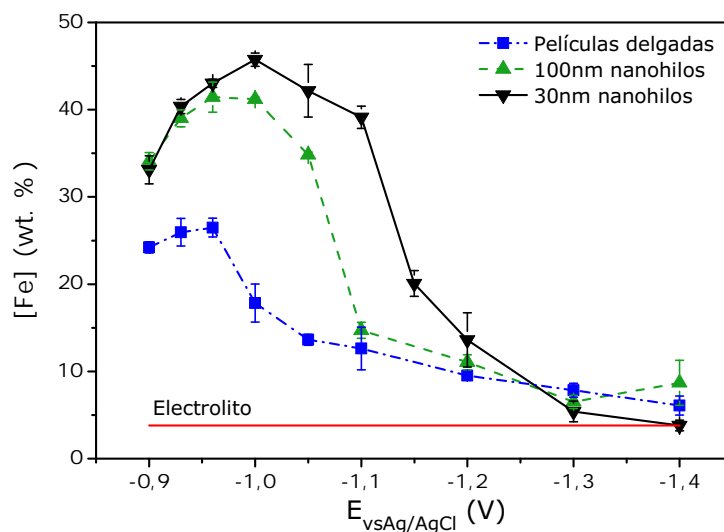


Figura 3.6. Concentración de Fe para películas delgadas y nanohilos de 100 y 30 nm en función del potencial de crecimiento. Las líneas que unen los puntos se han representado simplemente como guía para el ojo. La línea horizontal se corresponde con la concentración de Fe^{2+} en el electrolito.

valor medio. Las líneas que unen los puntos se han representado simplemente para que sirvan de guía para el ojo. Se puede ver cómo existe codeposición anómala en todos los casos estudiados puesto que la concentración de hierro en las muestras es superior a la concentración de Fe^{2+} en el electrolito, representada mediante una línea continua horizontal en la figura 3.6. Cualitativamente, todas las curvas presentan la misma tendencia, que se puede dividir en tres zonas. En la primera zona existe un aumento del contenido en hierro de las muestras hasta alcanzar un máximo. Posteriormente, en la segunda zona el contenido en hierro desciende para acabar, en la tercera zona, con un contenido en hierro que tiende a la concentración Fe^{2+} del electrolito.

Explicamos a continuación el origen de estas tres zonas. Para sobrepotenciales bajos, la corriente parcial de Fe^{2+} es mayor cuando en el electrolito hay iones de Ni^{2+} [88], lo que da lugar a un aumento del contenido esperado de

hierro en la primera región. Este contenido va aumentando con el sobrepotencial hasta que la difusión de los iones de Fe^{2+} se vuelve el factor limitante. A partir de ahí, para sobrepotenciales mayores, el contenido relativo de hierro disminuye puesto que la corriente límite del Ni^{2+} todavía no se ha alcanzado ya que el electrolito tiene una concentración mucho mayor de iones Ni^{2+} que de Fe^{2+} . Finalmente, cuando la corriente parcial de níquel alcanza su límite por difusión, tanto la reducción de Fe^{2+} como la de Ni^{2+} están controlada por difusión. Esto hace que la composición de las muestras crecidas en la tercera región sea independiente del potencial aplicado y similar a la concentración de iones en el electrolito.

Aunque estas tres regiones ya se habían descrito en experimentos con electrodos planos [101], cuando se utilizan membranas porosas se pone de manifiesto un nuevo efecto, que se puede ver en la figura 3.6: el máximo de contenido en hierro, límite entre las zonas 1 y 2, se desplaza hacia mayores sobrepotenciales cuando el diámetro del poro disminuye. Por lo tanto, se necesita un mayor sobrepotencial para que la difusión de los iones de Fe^{2+} en el electrolito sea el factor limitante cuando el diámetro del poro disminuye. Es claro que el comportamiento anómalo es más pronunciado en nanoporos y domina el crecimiento en un mayor rango de valores de potencial.

Una vez comprobado el aumento de la codeposición anómala en nanoporos, resulta interesante estudiar como afecta este efecto en la composición a lo largo del nanohilo. Es esperable encontrar cambios en la concentración de Fe a lo largo de los nanohilos cuando el potencial de crecimiento se sitúe en las distintas zonas identificadas anteriormente en la figura 3.6. Para estudiar este efecto hemos medido los cambios en la concentración de Fe a lo largo de la longitud de hilos aislados crecidos en la primera ($E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9 \text{ V}$), segunda ($E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.1 \text{ V}$) y tercera ($E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4 \text{ V}$) zonas. Para ello hemos utilizado espectroscopia EDX en un TEM. En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos en la medida de la concentración de hierro en función de la longitud de los hilos, donde el 0 se corresponde con el inicio del

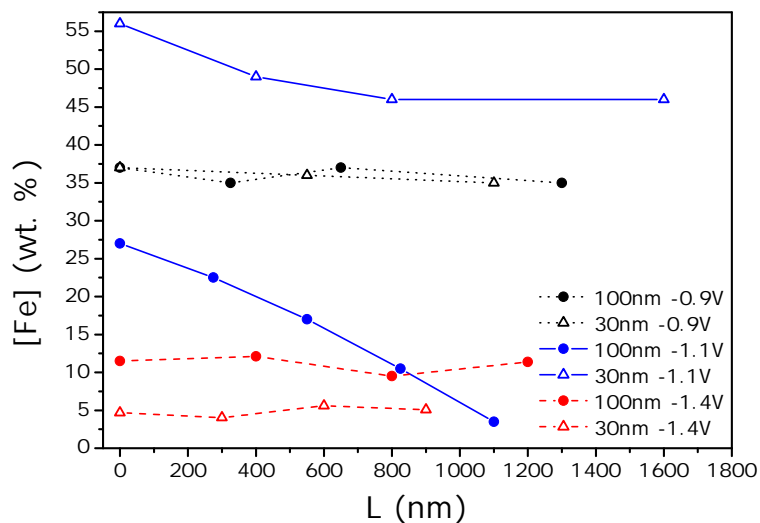


Figura 3.7. Perfil de concentración de Fe para nanohilos crecidos a un potencial de $E_{vsAg/AgCl} = -0.9$ V, $E_{vsAg/AgCl} = -1.1$ V y $E_{vsAg/AgCl} = -1.4$ V en función de la longitud del hilo.

nanohilo (considerando el inicio como el punto donde empieza el crecimiento). Para los hilos crecidos en la zona 1 ($E_{vsAg/AgCl} = -0.9$ V) la concentración de hierro se mantiene constante a lo largo del nanohilo, tanto para hilos crecidos en membranas de diámetro de poro de 100 nm como de 30 nm. Por el contrario, sí se observa una disminución del contenido de hierro en función de la longitud para los hilos crecidos en la zona 2 ($E_{vsAg/AgCl} = -1.1$ V). Este cambio de concentración es más acusado en el caso de los hilos electrodepositados utilizando membranas de 100 nm de diámetro de poro. Si aumentamos más el sobrepotencial ($E_{vsAg/AgCl} = -1.4$ V) los nanohilos vuelven a ser homogéneos a lo largo de su longitud, teniendo una concentración de Fe cercana a la concentración de iones de Fe^{2+} en el electrolito. Estos resultados pueden explicarse de nuevo atendiendo a los procesos que se dan en cada una de las zonas.

Para bajos sobrepotenciales la reacción está limitada por la transferencia

de electrones para ambas especies, por lo que no se observan cambios en la concentración de los hilos con el tiempo de crecimiento. Para sobrepotenciales mayores el Fe^{2+} está controlado por difusión y eso implica una disminución de la concentración a medida que el crecimiento tiene lugar, puesto que los iones Fe^{2+} se van agotando del volumen de electrolito cercano a la superficie y su reposición es más lenta que la transferencia de electrones del Ni^{2+} . Cuando las dos especies electroactivas están controladas por difusión volvemos a tener nanohilos de composición homogénea.

Durante la electrodeposición se pueden observar burbujas de hidrógeno adheridas a la superficie de los electrodos de trabajo como resultado de la evolución de hidrógeno. Estas burbujas se observan tanto en el caso de la electrodeposición de películas delgadas como de nanohilos. Hemos estudiado cómo varía la concentración de Fe alrededor de los poros generados por las burbujas de hidrógeno en el crecimiento de películas delgadas utilizando un potencial de crecimiento de -0.9 V. En la figura 3.8 se muestran las áreas estudiadas, marcadas con letras rojas como A, B, C y D. En el centro de la burbuja de hidrógeno (zona A) no se observa ni Fe ni Ni, obteniendo mediante EDX solamente la señal del sustrato. Por tanto, en la zona A, justo debajo de la burbuja, no ha habido crecimiento. Esto indica que la burbuja se ha formado al inicio del proceso de crecimiento [102] impidiendo la deposición de Fe y Ni. Alrededor de esta huella dejada por la burbuja (zona B) medimos una concentración de Fe de 7 %. El depósito es además bastante compacto ya que no se recoge ninguna señal del sustrato. Para las zonas C y D se obtiene una concentración de Fe de 23 % y 25 % respectivamente, observándose en ambos casos una película un poco porosa, a través de la cual se recoge señal del sustrato. Estos cambios de composición en áreas circulares rodeando las burbujas de hidrógeno había sido observado por Msellak [102] para el caso de películas delgadas crecidas bajo un campo magnético. En este trabajo observamos el mismo efecto pero sin necesidad de aplicar un campo magnético. El hecho de que en la zona B el espesor sea mayor está relacionado con la distorsión de las líneas de corriente:

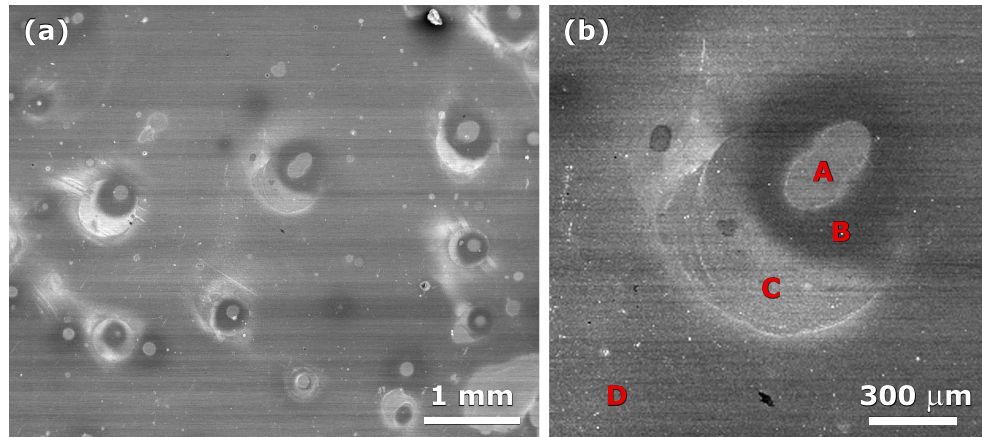


Figura 3.8. (a) Imagen de SEM de una película delgada crecida a un potencial de $E_{vsAg/AgCl} = -0.9$ V y (b) ampliación de una huella generada por una burbuja de hidrógeno donde se han marcado con letras las diferentes zonas de estudio de la concentración de Fe.

cuando se forma una burbuja de hidrógeno en la superficie del cátodo, alrededor de ésta se observa una distorsión de las líneas de corriente que dejan de ser perpendiculares a las superficie [97] (figura 3.9). La distorsión en la corriente crea una zona de inmovilidad del electrolito. En esta zona del electrolito el control es por difusión, puesto que se reponen más lentamente los iones, y, por tanto, la composición tiende a ser la de la zona III, donde ambos iones (Fe^{2+} y Ni^{2+}) estaban controlados por difusión.

Hemos realizado un estudio similar para el caso de los nanohilos. En este caso se observa que existen zonas con nanohilos de diferentes longitudes, llegando en algunos casos a sobresalir por encima de la membrana. En la figura 3.10 (a) se muestra una imagen de SEM de una muestra de nanohilos de 100 nm de diámetro crecidos a un potencial de -0.96 V en la que se pueden apreciar estas diferencias de longitud. Se observa un área circular en la que ha empezado el crecimiento en película delgada por encima de la membrana. A partir de esa zona los nanohilos van decreciendo su longitud según se van alejando. La figura 3.10 (b) es una ampliación de la zona en la que los nanohilos

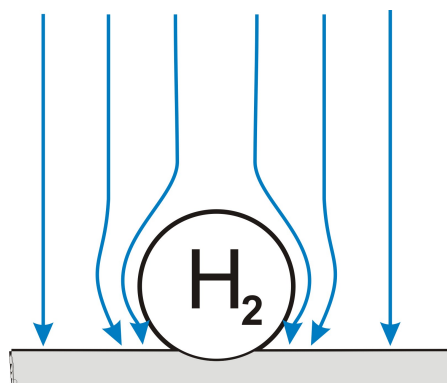


Figura 3.9. Modelo esquemático de las distorsión de las líneas de corriente debido a una burbuja de hidrógeno.

empiezan a salir por encima de la membrana (zonas A y B). Las imágenes 3.10 (c) y (d) son ampliaciones de las zonas C y D marcadas en la imagen (a). La composición de Fe en las zonas marcadas está representada en la figura 3.10 (e), donde se aprecia cómo la concentración de hierro disminuye a medida que los hilos son más largos, llegando a un valor mínimo para las películas delgadas crecidas por encima de la membrana (21 %, 33 %, 39 % y 43 % para zonas A, B, C y D respectivamente). Este aumento de la concentración de Fe según vamos alejando de la zona central es similar al observado para el caso de películas delgadas, lo que indica que en las proximidades de las burbujas la codeposición es menos anómala, favoreciendo la deposición de Ni. De nuevo, la distorsión de las líneas de corriente que introduce la burbuja de hidrógeno afecta a los procesos de codeposición anómala y, por tanto, a la composición de los hilos obtenidos.

En este momento es importante hacer notar que cuando anteriormente estudiamos la composición de los nanohilos en función del potencial de crecimiento (figura 3.6) y de la longitud (figura 3.7) lo hicimos de los nanohilos "más cortos", de los que crecen alejados de las burbujas y que representan la mayor parte de los hilos crecidos en las membranas porosas. Si estudiamos ahora como varía la composición a lo largo de la longitud de los hilos

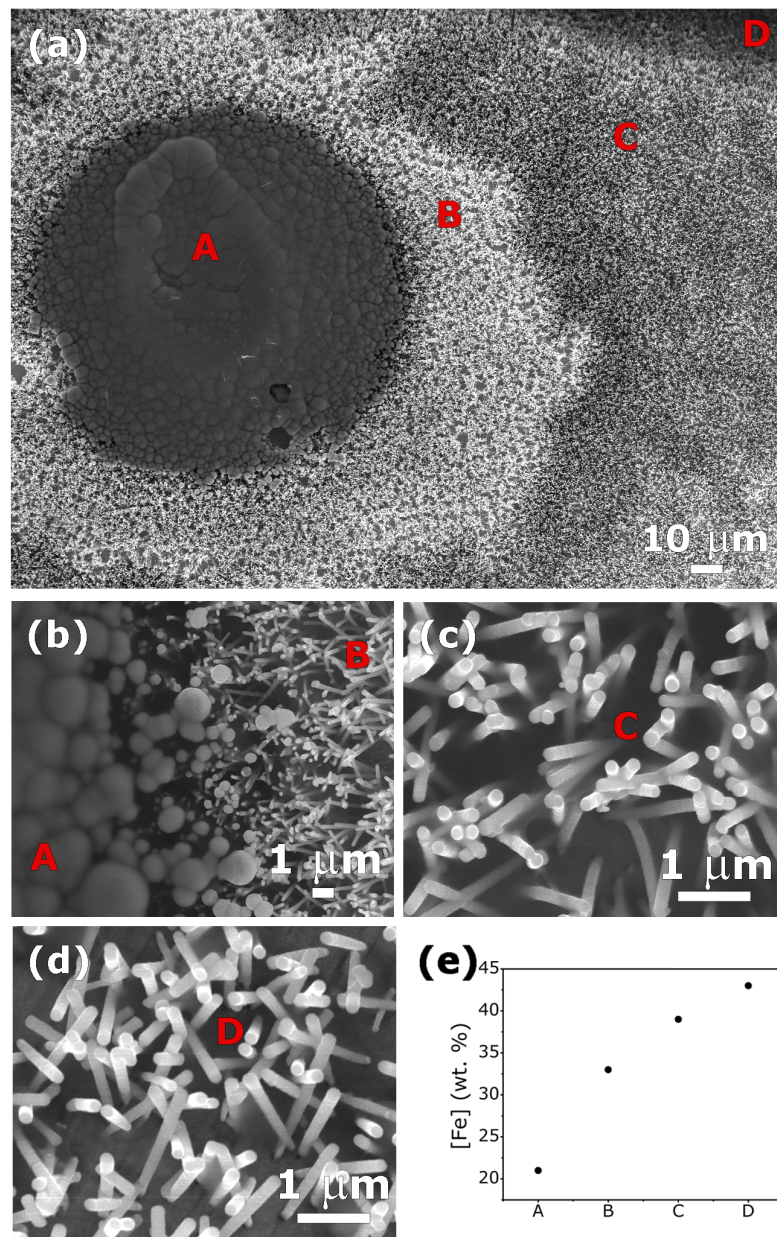


Figura 3.10. (a) Imagen de SEM de nanohilos crecidos a un potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.96$ V, (b) área donde empieza a crecer en película delgada, (c) nanohilos de la zona C, (d) nanohilos de la zona D y (e) concentración de Fe en función del área estudiada.

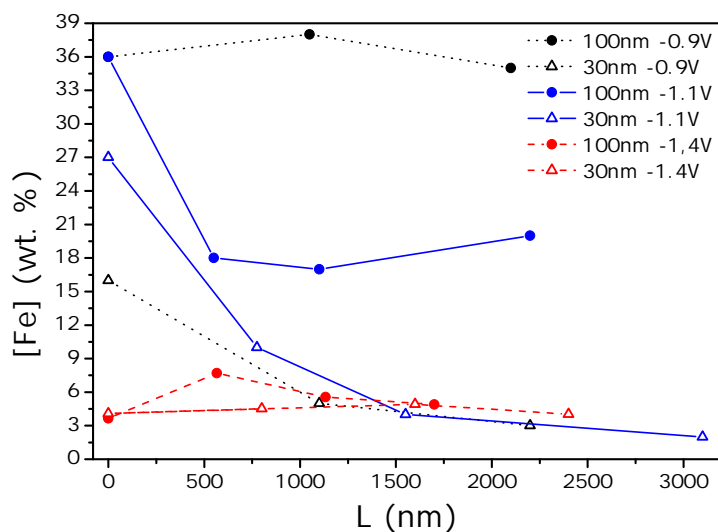


Figura 3.11. Perfil de concentración de Fe para nanohilos con una longitud superior a la media, crecidos a un potencial de $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9$ V, $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.1$ V y $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4$ V en función de la longitud del hilo.

más largos obtenemos los resultados representados en la figura 3.11. En la figura puede verse cómo los resultados son cualitativamente los mismos para $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.4$ V (composición constante y próxima a la del electrolito) y para $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.1$ V (concentración de Fe disminuyendo a lo largo del nanohilo). Sin embargo, para $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.9$ V la composición varía a lo largo de los hilos de 30 nm, permaneciendo constante en los de 100 nm. Por tanto, en el caso de los hilos largos se llega al control por difusión de los iones de Fe^{2+} a un sobrepotencial menor en el caso de las membranas de 30 nm.

Para entender mejor los procesos de crecimiento hemos realizado voltametrías cíclicas para películas delgadas y nanoporos. Para ello hemos realizado barridos de potencial partiendo de un potencial $E_{\text{vsAg/AgCl}} = 0.05$ V, en sentido catódico, a una velocidad de barrido de 10 mV/s (figura 3.12). En las voltametrías cíclicas se pueden observar dos picos catódicos, etiquetados como P1 y P2. Se aprecian de nuevo claras diferencias según la geometría del cátodo

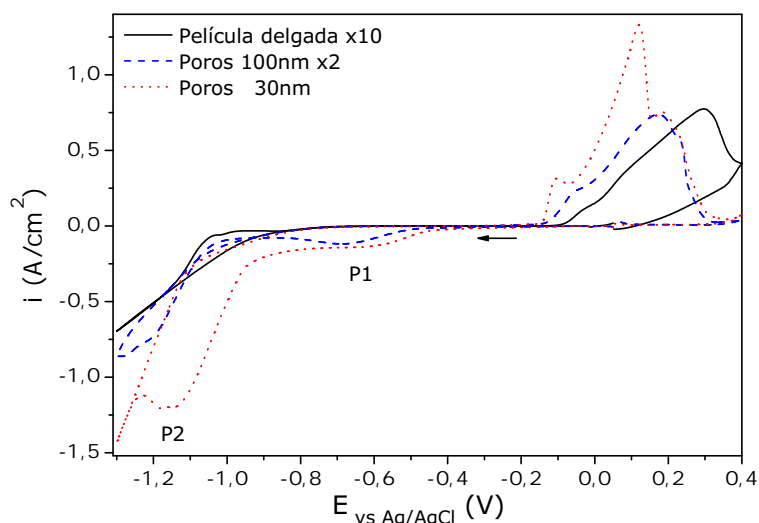


Figura 3.12. Voltametrías cíclicas para películas delgadas y nanoporos en electrolito de FeNi. Velocidad de barrido 10 mV/s. Las curvas para las películas delgadas y para los poros de 100 nm han sido re-escaladas x10 y x2 respectivamente.

utilizado. Para empezar, la densidad de corriente en los picos es mayor cuando el diámetro de los poros decrece (notar que en la figura 3.12 las curvas para las películas delgadas y para los poros de 100 nm han sido re-escaladas para poder compararlas). Además, ambos picos aparecen a sobrepotenciales menores para el caso de poros de 30 nm, desplazándose hacia valores más negativos de potencial para poros de 100 nm y películas delgadas. Estas diferencias encontradas en las voltametrías para las diferentes configuraciones de cátodos implican cambios en los procesos de electrodeposición.

Con intención de analizar mejor estos picos catódicos, se han medido voltametrías cíclicas cambiando el potencial de retorno. En la figura 3.13 se muestran los resultados para los poros de 30 nm y de 100 nm. Se puede ver que no aparecen picos anódicos cuando el barrido se invierte en la región del pico P1, hallándose picos anódicos regresando desde la zona entre P1 y P2 y para potenciales más negativos que P2. Este pico que aparece para valores de so-

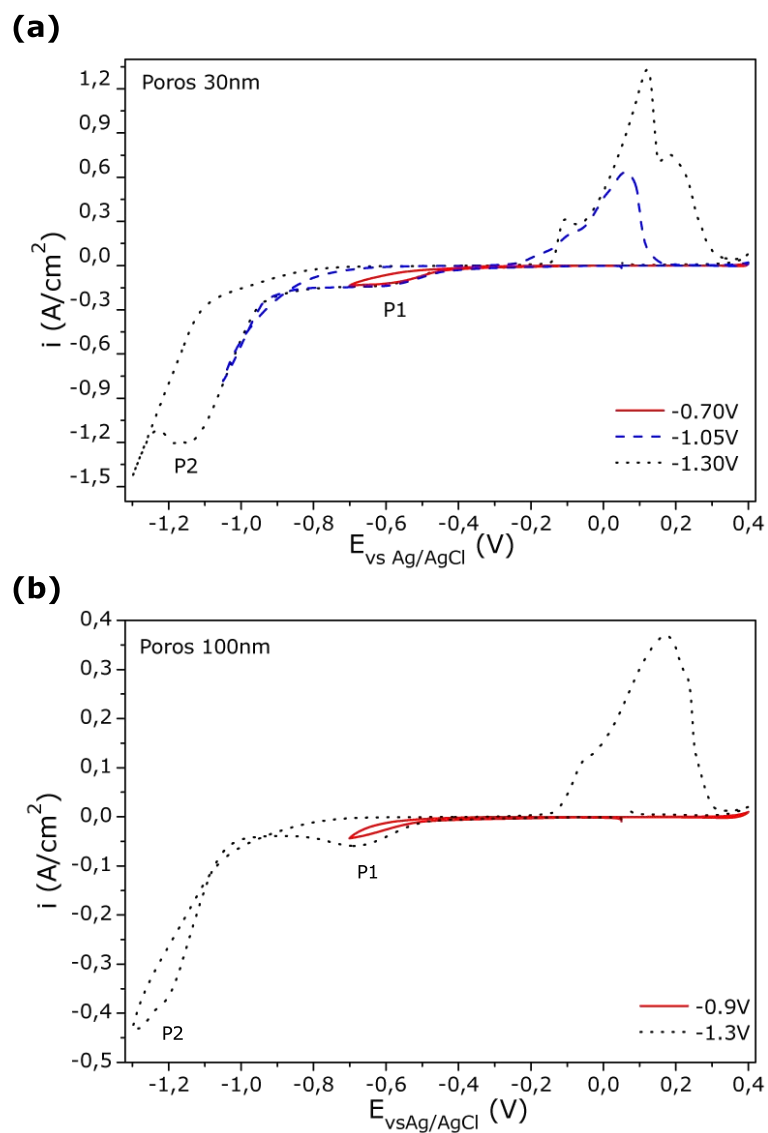


Figura 3.13. Voltametrías cíclicas para nanoporos de 30 nm y 100 nm con diferentes potenciales de retorno. Velocidad de barrido 10 mV/s.

sobrepotenciales bajos puede asociarse al impedimento de la nucleación debido a adsorción de hidrógeno, H_{ADS} , o de otras especies químicas [103, 104]. Un mayor bloqueo de la superficie del cátodo para el caso de los poros pequeños daría lugar a que la transferencia de electrones fuese el factor limitante durante un mayor rango de valores de potencial. Ese bloqueo conllevaría un desplazamiento del potencial para el que la difusión de los iones de Fe^{2+} empieza a ser el factor limitante, como hemos visto que ocurre en nuestro estudio. Esta teoría está de acuerdo con los trabajos de codeposición anómala que se basan en la idea de un bloqueo parcial de la superficie [88–93] sin importar la clase de especie adsorbida, y explica por qué se observa un aumento de la codeposición anómala en nanoporos. También explica por qué los nanohilos presentan un contenido en Fe mayor que las películas delgadas depositadas en las mismas condiciones.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se han expuesto y discutido los resultados referidos a la electrodeposición de películas delgadas y nanohilos de aleaciones de FeNi. En el estudio de la morfología de las películas delgadas en función del potencial de crecimiento hemos observado que, para sobrepotenciales muy bajos, se obtienen películas formadas por partículas con una gran dispersión de tamaños, desde 40 nm hasta 140 nm, películas que presentan defectos o poros en zonas donde se han adherido burbujas de hidrógeno. Al aumentar el sobrepotencial, el tamaño de las islas se hace más homogéneo y el efecto de las burbujas de hidrógeno es menos notable. Creciendo a un potencial de $E_{vsAg/AgCl} = -1.2$ V obtenemos las películas delgadas con mejor morfología.

En lo referente a la composición de las muestras en función del potencial de crecimiento hemos observado para los tres sustratos utilizados que la concentración de Fe en las muestras es mayor que la concentración de iones Fe^{2+} en el electrolito, debido al proceso de codeposición anómala. Para el caso de los nanohilos este efecto es más pronunciado. En todos los casos se pueden dis-

tinguir tres zonas en la curva concentración/potencial. Para sobrepotenciales bajos el contenido en Fe aumenta hasta alcanzar un máximo. En esta zona hay control por transferencia de electrones tanto para Fe^{2+} como para Ni^{2+} . Al aumentar el sobrepotencial, la concentración de Fe empieza a disminuir debido a que la reducción de Fe^{2+} pasa a tener como proceso limitante la difusión. A partir de -1.3 V la concentración de Fe es similar a la de iones Fe^{2+} en el electrolito. Nos encontramos aquí en un control por difusión de ambas especies electroactivas.

Además, hemos estudiado la composición de los nanohilos a lo largo de su longitud para nanohilos crecidos en cada una de las diferentes zonas. Los nanohilos crecidos a sobrepotenciales bajos presentan una composición homogénea, con un alto contenido en Fe, mientras que los nanohilos crecidos en la segunda zona presentan una disminución del contenido en Fe a medida que crecen los hilos. Para sobrepotenciales mayores, la composición vuelve a ser homogénea y similar a la concentración de Fe^{2+} en el electrolito.

Con respecto al efecto que tienen las burbujas de hidrógeno en las muestras, hemos encontrado no sólo defectos morfológicos en la superficie de las películas delgadas, sino también cambios en la composición en zonas cercanas a las huellas de las burbujas. En el caso de la electrodeposición de nanohilos, las áreas en las que se han adherido las burbujas y las zonas cercanas presentan hilos de mayor longitud y con un contenido de Fe menor que los hilos que se encuentran más alejados. Esto se puede asociar a una distorsión de las líneas de campo debido a las burbujas de hidrógeno sobre la superficie de las membranas.

Los estudios electroquímicos han mostrado la existencia de dos picos catódicos (P1 y P2) en las medidas de voltametrías cíclicas que aparecen para diferentes potenciales en función de la disposición de cátodo utilizada. Además, el pico P1, que presenta una mayor intensidad para los nanohilos de diámetro menor, no tiene correspondiente anódica lo que puede corresponderse a procesos de adsorción de hidrógeno o de otras especies químicas, que llevaría a

un bloqueo parcial de la superficie. Este bloqueo parcial justifica los desplazamientos de los picos catódicos y a los cambios de composición observados.

CAPÍTULO 4

Nanohilos de óxidos de hierro

En esta tesis doctoral vamos a estudiar dos alternativas diferentes para obtener nanohilos de óxidos de hierro basándonos en la síntesis mediante electrodeposición en membranas porosas. La primera consiste en electrodepositar nanohilos de hierro y someterlos posteriormente a un tratamiento de oxidación controlando la temperatura, tiempo y atmósfera del tratamiento. La segunda consiste en electrodepositar directamente el óxido deseado cambiando las condiciones de crecimiento como pH, temperatura o potencial.

4.1 Óxidos de hierro mediante tratamientos térmicos

La oxidación de nanohilos de hierro es la primera de las alternativas que vamos a explorar. Además de la posibilidad de obtener nanohilos de óxido, este método de síntesis, una vez controlado, podría permitir la síntesis de estructuras interesantes. Por ejemplo, mediante la oxidación con un tratamiento térmico de nanohilos metálicos previamente electrodepositados sería posible conseguir una estructura tipo núcleo-corteza en la que la parte interna tenga una fase y unas propiedades diferentes a la parte externa. También se podrían conseguir nanohilos con un gradiente de composición en función de la profundidad al

eje del hilo. De este modo el abanico de propiedades magnéticas que se puede conseguir se hace muy amplio, al ser posible combinar los estados magnéticos de diferentes fases así como obtener estados acoplados que den lugar a la aparición de nuevos efectos, como por ejemplo el efecto de *exchange-bias*. Como primera aproximación en esta tesis estudiaremos los tratamientos necesarios para una oxidación total de los nanohilos electrodepositados.

4.1.1 Síntesis de las muestras

Para la electrodeposición de nanohilos de hierro hemos utilizado membranas de diámetro de poro de 100 nm. El electrolito escogido está formado por 0.5M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.5M H_3BO_3 ajustando el pH a 2.5 mediante la adición de H_2SO_4 10 %. Los nanohilos se crecieron a un potencial constante de -1.15 V (vs Ag/AgCl) durante 125 segundos.

Tras el crecimiento, la membrana de policarbonato fue disuelta con diclorometano y las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en un horno tubular a 500°C durante 2 h. Hemos utilizado dos atmósferas diferentes: atmósfera de aire y vacío mediante una bomba rotatoria.

4.1.2 Caracterización de las muestras

Nanohilos de hierro

En la figura 4.1 se muestran las imágenes de SEM (a) y TEM (b) de los nanohilos de hierro después de la electrodeposición. Se aprecia que se ha conseguido una gran densidad de nanohilos, de aproximadamente 170 nm de diámetro, con una distribución de tamaños muy estrecha. El patrón de SAED (*inset* de la figura 4.1) está realizado en una zona reducida de un hilo que presenta buena cristalinidad, obteniéndose un patrón de anillos si ampliamos el área de la medida. Las muestras son policristalinas con granos grandes.

Para estudiar la estructura cristalina de los nanohilos electrodepositados se han realizado medidas de XRD (figura 4.2). Para estas medidas se eliminó la

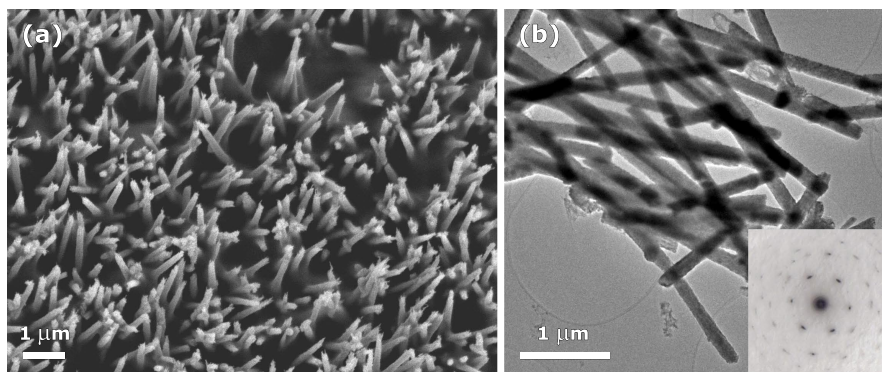


Figura 4.1. Imágenes de SEM (a) y TEM (b) de nanohilos de hierro crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro mediante electrodeposición a $E_{vsAg/AgCl} = -1.15$ V. El *inset* de la figura (b) se corresponde con el patrón de SAED.

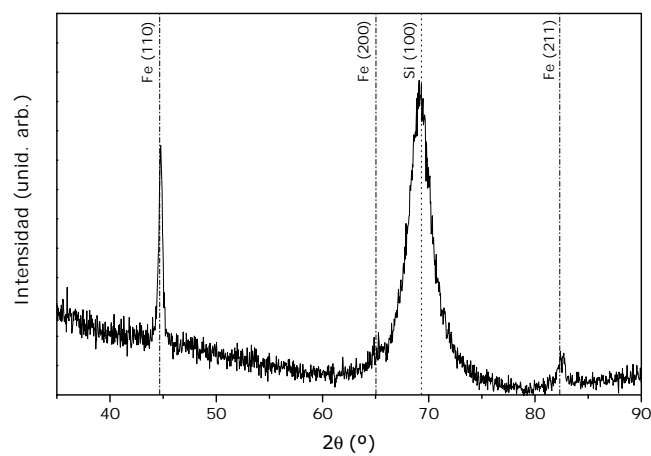


Figura 4.2. Patrón de XRD de nanohilos de hierro crecidos mediante electrodeposición a $E_{vsAg/AgCl} = -1.15$ V en membranas de diámetro de poro de 100 nm. Patrón medido en configuración de incidencia normal.

película de oro puesto que los máximos de difracción de éste coinciden con los del hierro. El difractograma obtenido se puede indexar con la estructura cúbica bcc de hierro (estructura Im-3m, Cod.006-0696). El pico centrado en 69.3° se corresponde con la dirección [100] de la oblea de silicio utilizada como soporte.

Nanohilos de óxido de hierro

La morfología de los nanohilos obtenidos después de los tratamientos térmicos a 500°C durante 2 h se ha estudiado mediante SEM y TEM. Para ambos tratamientos, en las imágenes de SEM (figura 4.3 (a) y (b)) se puede ver que la densidad de hilos es muy grande, similar a la observada antes del proceso de oxidación. Los nanohilos oxidados presentan una superficie más rugosa, observándose incluso algunas estructuras secundarias en forma de hilos muy finos que parecen nacer a partir de los nanohilos principales. Estas estructuras secundarias se han podido originar mediante un proceso de crecimiento de tipo vapor-sólido (VS) en el cual algunas partículas de la superficie de los hilos se han evaporado, formando una atmósfera sobresaturada, y se han recondensado posteriormente en centros de nucleación en la superficie de los hilos [61].

Las estructuras secundarias que se observan mediante SEM no se pueden apreciar en las medidas de TEM (figura 4.3 (c) y (d)), quizás debido al procedimiento de preparación de las muestras en el cual los nanohilos se lavan y centrifugan varias veces. Los nanohilos oxidados en aire presentan una morfología porosa, con un aspecto granular formado por partículas bastante pequeñas. Por el contrario, los nanohilos oxidados en vacío presentan una estructura mucho más compacta formada por granos de mayor tamaño. Después del tratamiento térmico el diámetro de los hilos ha aumentado, siendo aproximadamente de 230 nm y 290 nm para las muestras que se han oxidado en aire y en vacío respectivamente.

Para poder identificar el óxido de hierro obtenido, se realizaron medidas de difracción de rayos X después del tratamiento térmico (figura 4.4). En el caso

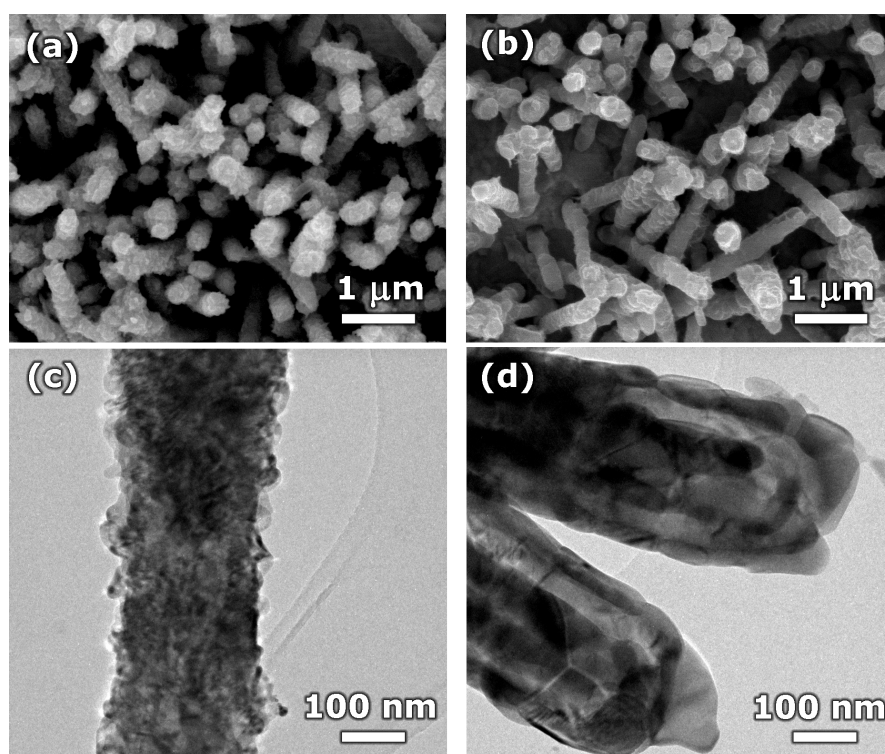


Figura 4.3. Imágenes de SEM y TEM de nanohilos de óxido de hierro crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro sintetizados a partir de un tratamiento térmico en atmósfera de aire (a) y (c) y vacío (b) y (d) a 500°C durante 2 h.

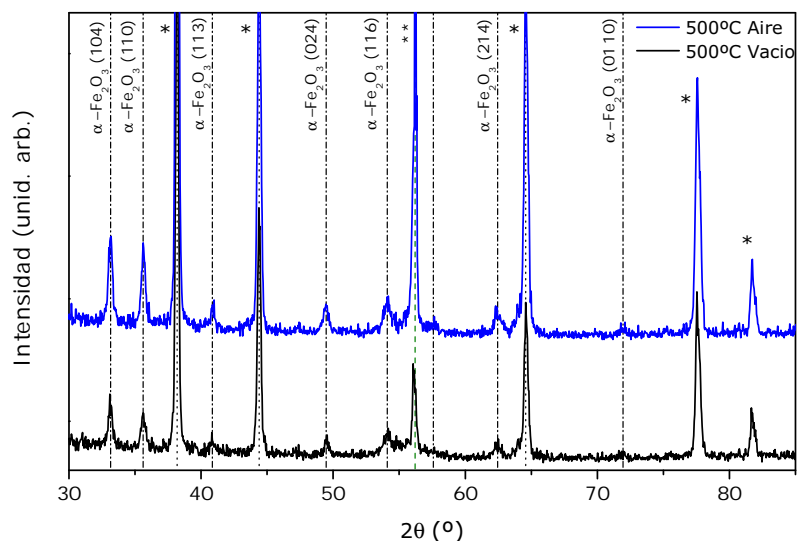


Figura 4.4. Patrones de XRD de nanohilos de óxido de hierro sintetizados mediante tratamiento térmico en atmósfera de aire y en vacío a 500°C durante 2 h. Patrones medidos en configuración de incidencia rasante.

de los nanohilos oxidados, la película de oro no ha podido eliminarse debido a que hace de soporte para mantener los nanohilos en posición vertical durante el tratamiento térmico. Los máximos correspondientes al oro se han marcado en el difractograma con un asterisco. El máximo marcado con dos asteriscos se corresponde con la oblea de silicio utilizada de portamuestras. Todos los demás picos obtenidos se pueden asignar a la estructura romboédrica R-3c del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cod. 00-033-0664), llamada hematita.

Debido a que en las medidas de XRD la mayoría de los picos correspondientes al Fe cúbico se solapan con los picos del oro, para poder descartar una oxidación parcial, descartar la presencia de Fe metálico y confirmar la estructura del óxido obtenido se han realizado medidas de XANES para el borde K del Fe. En la figura 4.5 se muestran los espectros de las dos muestras oxidadas (líneas continuas) así como los espectros de una lámina de hierro y

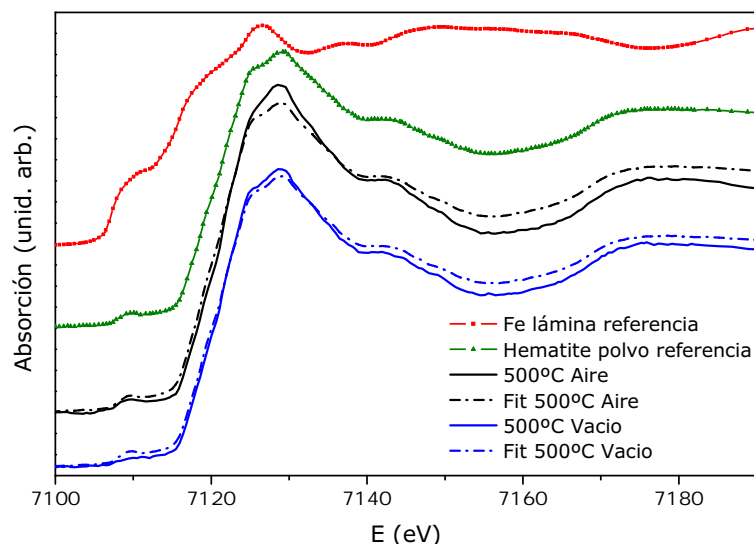


Figura 4.5. Espectros de XANES para el borde K del Fe (ESRF BM25, modo de transmisión) de nanohilos de óxido de hierro sintetizados mediante tratamiento térmico en atmósfera de aire y en vacío a 500°C durante 2 h (líneas continuas). Los espectros de una lámina de hierro y de polvo de hematita comercial se muestran para comparar (punto+línea). Las líneas discontinuas se corresponden a un ajuste lineal realizado en base a los estándares.

de polvo de hematita comercial usados como estándares (punto+línea). Los ajustes lineales basados en los estándares (líneas discontinuas) confirman que no hay trazas de hierro metálico en los nanohilos. Estos ajustes muestran que los nanohilos están formados por entre un 97-99 % de hematita. Debido al procedimiento de tratamiento de los datos siempre se introduce un error en las medidas por lo que no es posible determinar al 100 % la composición de los nanohilos. Aun así, en vista de los resultados obtenidos consideraremos que los nanohilos están formados únicamente por hematita. Para conocer más detalles del tratamiento de datos de los espectros de XANES y como realizar los ajustes lineales se puede consultar el manual del programa utilizado [105].

Hemos realizado medidas de espectroscopía Raman para poder estudiar las fases y la microestructura de las muestras en diferentes zonas. Recogiendo espectros en diferentes áreas de la muestra, así como haciendo un análisis en profundidad, las frecuencias de los modos es la misma en las distintas zonas aunque la relación de intensidades es algo diferente. En la figura 4.6 se recogen los espectros Raman para los nanohilos oxidados en aire y en vacío. Los modos de vibración activos en Raman para la hematita son 229 (A_{1g}), 249 (E_g), 295 (E_g), 302 (E_g), 414 (E_g), 500 (A_{1g}) y 615 (E_g) cm^{-1} , donde la asignación correspondiente se ha escrito entre paréntesis [106]. En ambas muestras se han observado todos estos modos, marcados en la figura 4.6. Alrededor de 660 cm^{-1} se observa un pico de baja intensidad relacionado con un modo óptico longitudinal (LO) E_u prohibido en Raman [106, 107]. Este modo se puede activar en Raman debido a desorden en la estructura cristalina de la hematita. Observamos que para el caso de los nanohilos oxidados en aire, para estas frecuencias obtenemos una mayor señal que para el caso de los nanohilos oxidados en vacío. Además, comparando los espectros de las dos muestras se aprecia que los picos de los nanohilos oxidados en aire son más anchos y están desplazados ligeramente hacia menores longitudes de onda. Este efecto está relacionado con un tamaño de grano más pequeño [106–109]. Para los nanohilos oxidados en aire, se observa además un pico alrededor de 1600 cm^{-1} asociado a magnones [110], que no se encuentra para los nanohilos oxidados en vacío.

Por lo tanto, podemos concluir que los nanohilos obtenidos con ambos tratamientos térmicos están formados por hematita, pero que el tratamiento térmico influye fuertemente en la microestructura. Mediante la oxidación en vacío se consiguen nanohilos más compactos, formados por granos de mayor tamaño. Sin embargo, los oxidados en aire son más porosos, de peor calidad cristalina, formado por partículas muy pequeñas.

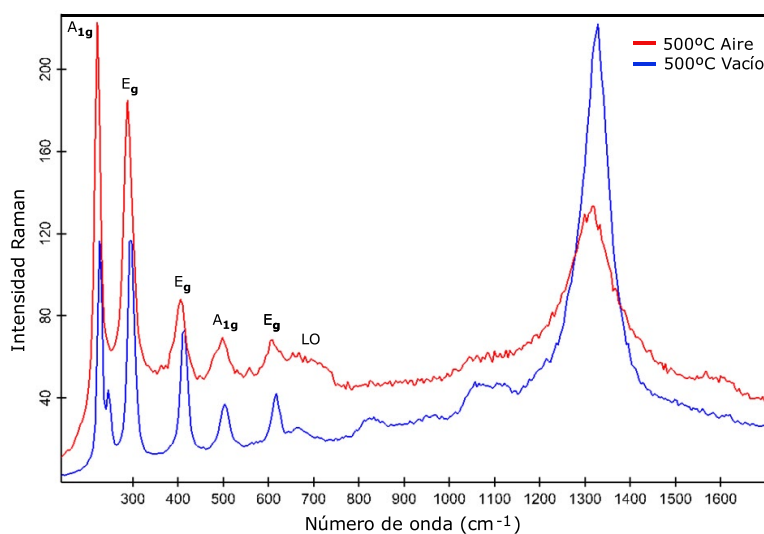


Figura 4.6. Espectros de Raman de nanohilos de óxido de hierro sintetizados mediante tratamiento térmico en atmósfera de aire (línea roja) y en vacío (línea azul) a 500°C durante 2 h.

Caracterización magnética

Pasamos a estudiar las propiedades magnéticas de los nanohilos de hematita obtenidos mediante los dos tratamientos térmicos. Las curvas FC/ZFC para las muestras oxidadas en vacío se recogen en la figura 4.7 (a). En ambas curvas vemos un máximo a una temperatura de 250 K que se corresponde con la temperatura de Morin (T_M) de la hematita. Por debajo de esta temperatura, la hematita muestra un carácter antiferromagnético. Al alcanzar la T_M ocurre una transición de fase magnética a un estado ferromagnético débil debido a una ligera desalineación de los espines. La temperatura de Morin para la hematita masiva es 260 K [24], pero es esperable una disminución de esta temperatura en el caso de nanohilos puesto que para nanopartículas se han obtenido T_M más pequeños que en el material masivo [111–113].

El cambio pronunciado de la imanación en la curva FC a baja temperatura

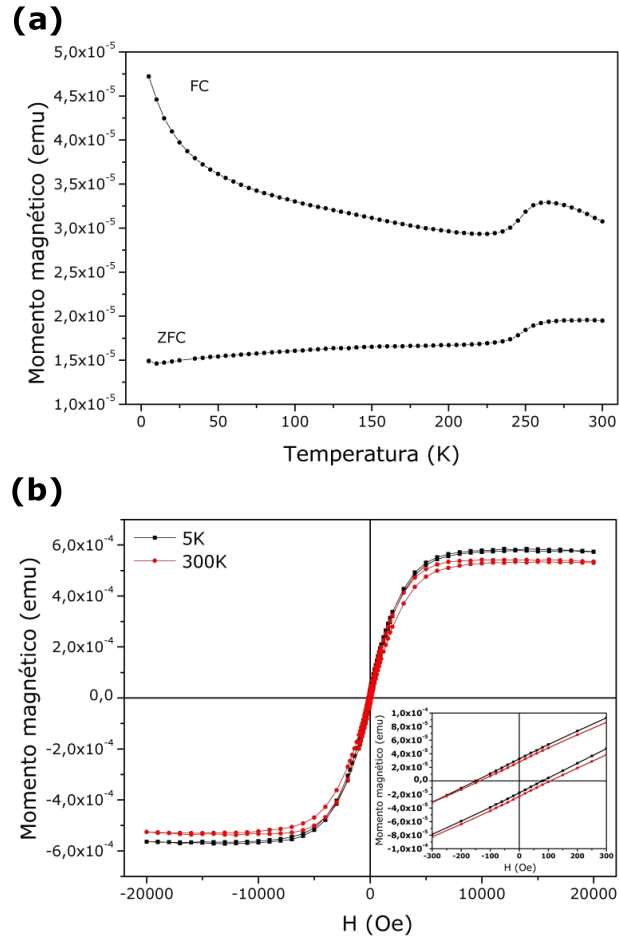


Figura 4.7. Medidas magnéticas para los nanohilos de óxido de hierro sintetizados mediante tratamiento térmico en vacío a 500°C durante 2 h. (a) Curvas ZFC/FC con un campo aplicado de calentamiento de 100 Oe. (b) Curva de imanación con un campo aplicado de 20 kOe. (c) Ciclos de histéresis a 5 K (negro) y temperatura ambiente (rojo).

puede deberse a la presencia de una zona paramagnética en los nanohilos. En particular, Coey ha observado que una zona de vacantes de oxígeno produce este comportamiento [114]. En este trabajo hemos observado que este comportamiento se reduce con el tiempo a la vez que se hace más pronunciada la transición a T_M . Interpretamos que tenemos una zona de los nanohilos, muy probablemente la superficie, deficitaria en oxígenos y responsable de la señal paramagnética. Esta zona va incorporando oxígeno en el tiempo, con lo que se reduce su contribución a la curva FC.

Los ciclos de histéresis a 5 K y 300 K de los nanohilos oxidados en vacío se muestran en la figura 4.7 (b). Para una mejor visualización de los ciclos, se ha restado la contribución diamagnética del portamuestras y se ha aumentado la parte central correspondiente a bajos campos. Observamos que la forma del ciclo de histéresis apenas depende de la temperatura, con un campo coercitivo de aproximadamente 110 Oe. El hecho de observar ciclo de histéresis tanto a alta como a baja temperatura puede deberse a la existencia de espines descompensados en la superficie de los nanohilos que contribuyen con una imanación neta distinta de cero en todo el rango de temperatura, con independencia de la reordenación magnética que ocurre a T_M .

Las medidas del estudio de las propiedades magnéticas de los nanohilos oxidados en aire se recogen en la figura 4.8. En este caso vemos un ligero cambio de pendiente en la curva ZFC pero no una transición marcada a una temperatura concreta que pudiéramos asociar a T_M . Es importante en este punto recordar que en las imágenes de TEM observábamos que estas muestras tenían una morfología porosa, con granos más pequeños que la muestra oxidada en vacío. Además, las medidas de Raman también indicaban una menor cristalinidad para la muestra oxidada en aire. Por tanto, es de esperar un menor tamaño de grano en esta muestra o, incluso, la posibilidad de que esté formada por partículas muy pequeñas de hematita. En nanopartículas de hematita de tamaño inferior a 20 nm se ha observado que la T_M está por debajo de 5 K (fuera del rango de temperaturas estudiado en este trabajo) [24, 115].

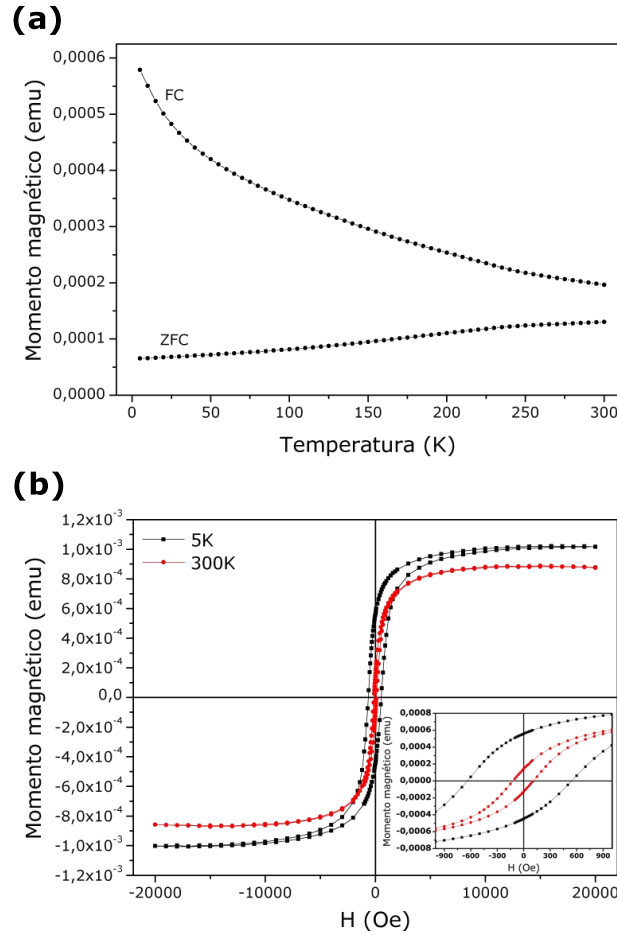


Figura 4.8. Medidas magnéticas para los nanohilos de óxido de hierro sintetizados mediante tratamiento térmico en aire a 500°C durante 2 h. (a) Curvas ZFC/FC con un campo aplicado de calentamiento de 100 Oe. (b) Curva de imanación con un campo aplicado de 20 kOe. (c) Ciclos de histéresis a 5 K (negro) y temperatura ambiente (rojo).

Este efecto puede ser el mismo que observamos en los nanohilos oxidados en aire.

Los ciclos de histéresis medidos a 5 K y a temperatura ambiente se muestran en la figura 4.8 (b). En este caso, mientras que a temperatura ambiente obtenemos un campo coercitivo similar al observado para los nanohilos oxidados en vacío, el campo coercitivo aumenta hasta 600 Oe al disminuir la temperatura a 5 K. Este efecto podría deberse a la presencia de impurezas ferromagnéticas. Sin embargo, tanto en las medidas de XANES como en las de XRD y Raman sólo hemos observado señal proveniente de un óxido de estructura hematita. Por tanto, los ciclos de histéresis observados se pueden corresponder con nanohilos formados por partículas de hematita de un tamaño inferior a 20 nm que presentan un comportamiento ferromagnético en el rango de temperaturas estudiado.

4.1.3 Conclusiones

En este apartado hemos estudiado y discutido el proceso de obtención de nanohilos de óxido de hierro mediante la electrodeposición de nanohilos de hierro y posterior tratamiento térmico en dos atmósferas diferentes: aire y vacío. Para ambos casos los nanohilos obtenidos están compuestos por hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Con respecto a la microestructura de los nanohilos, hemos observado diferencias en función de la atmósfera utilizada. Los nanohilos oxidados en aire presentan una morfología porosa y están formados por partículas pequeñas, con baja cristalinidad. Por el contrario, los nanohilos oxidados en vacío están formados por granos grandes.

Estos cambios en la morfología producen cambios en las propiedades magnéticas. Los nanohilos oxidados en vacío presentan una temperatura de Morin, T_M , alrededor de 250 K, un poco menor que la T_M de la hematita masiva. Estos hilos parecen estar rodeados de una capa deficitaria en oxígeno y que tienen un comportamiento paramagnético. Los ciclos de histéresis de los nanohilos oxidados en vacío presentan un campo coercitivo de unos 100 Oe,

tanto a temperatura ambiente como a 5 K.

Para los nanohilos oxidados en aire no se observa T_M en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto indica que posiblemente las partículas que forman los nanohilos son de un tamaño inferior a 20 nm, lo que estaría de acuerdo con las medidas de TEM y espectroscopía Raman en las que se observa que la cristalinidad de estos hilos es baja. El campo coercitivo a temperatura ambiente es de 120 Oe. A 5 K el campo coercitivo aumenta considerablemente llegando a ser de ~ 500 Oe. Una posible explicación de este hecho sería la presencia de impurezas de maguemita o magnetita que nos diese esa señal ferromagnética. Sin embargo, en nuestra opinión, basándonos en las medidas de XRD, XANES y espectroscopía Raman pensamos que los nanohilos están formados únicamente por hematita, y que los ciclos de histéresis observados se corresponden con nanohilos formados por partículas de hematita de muy pequeño tamaño que presentan comportamiento ferromagnético con la temperatura de bloqueo por encima de la temperatura ambiente.

4.2 Óxidos electrodepositados

Diversos trabajos muestran que es posible conseguir óxidos de hierro en forma de película delgada directamente a partir del proceso de electrodeposición, sin necesidad de la etapa de oxidación térmica, escogiendo adecuadamente el electrolito y las condiciones de crecimiento [116, 117]. Basándonos en estos trabajos, hemos desarrollado un proceso para la síntesis de nanohilos de óxidos por electrodeposición. El hecho de eliminar el paso de oxidación térmica posterior a la electrodeposición de nanohilos metálicos simplifica el proceso de obtención y además permite poder mantener los nanohilos dentro de la membrana, facilitando su manejo y quedando los nanohilos paralelos unos a otros, lo que facilitará en un futuro la realización de medidas magnéticas en función de la orientación y el estudio de la interacción de unos hilos con otros.

4.2.1 Síntesis de las muestras

Para la electrodeposición directa de óxidos de hierro se ha utilizado un electrolito compuesto por 0.04M $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO}) + 0.01\text{M } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el pH ajustado a 6.5 mediante la adición de $\text{Na}(\text{OH})$. La temperatura del baño se ha mantenido a 90°C . Puesto que es una temperatura muy próxima a la temperatura de evaporación del agua, el volumen del electrolito se ha mantenido constante añadiendo agua nueva cuando fuese necesario. El electrolito escogido es bastante agresivo y afecta a los electrodos de referencia de Ag/AgCl , que normalmente utilizamos para la electrodeposición; al sumergirse por periodos largos en esa disolución van perdiendo sus propiedades durante el crecimiento, lo que da lugar a medidas erróneas. Por ello, esta vez se ha utilizado una disposición de celda de dos electrodos (ánodo-cátodo), sin electrodo de referencia. Al utilizar únicamente dos electrodos, hemos creído conveniente crecer en modo galvanostático (a corriente constante) ya que, al no tener electrodo de referencia, la caída óhmica entre ánodo y cátodo afecta al potencial entre ambos electrodos y dificulta el control potencioestático. Crecemos por tanto los nanohilos en modo galvanostático, con un valor de corriente constante de 0.2 mA durante 7200 s, utilizando como ánodo una malla de Pt. Hemos utilizado como plantilla membranas de 100 nm de diámetro nominal de poro.

4.2.2 Caracterización de las muestras

Las imágenes de SEM de la figura 4.9 muestran que el procedimiento descrito anteriormente es adecuado para la síntesis de nanohilos. Se observa que los nanohilos presentan una superficie lisa, con una distribución de diámetros bastante estrecha, con un valor medio del diámetro de aproximadamente 175 nm. Cabe destacar que la superficie es mucho más lisa y los nanohilos mucho más homogéneos que la obtenida por oxidación. La longitud de los nanohilos es de 6 μm , apreciándose en la figura 4.9 (a) que con 7200 s de crecimiento los hilos han empezado a crecer en forma de película delgada por encima de la membrana de policarbonato.

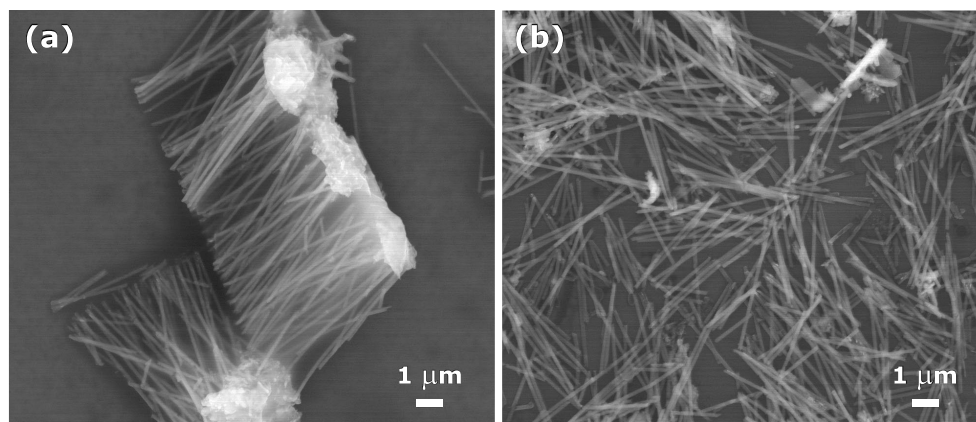


Figura 4.9. Imágenes de SEM de nanohilos de óxido de hierro crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro sintetizados mediante electrodeposición.

La estructura cristalina se ha estudiado mediante difracción de rayos X. Los nanohilos se han mantenido dentro de la membrana para realizar estas medidas. El difractograma de los nanohilos se recoge en la figura 4.10. Todos los máximos obtenidos se pueden indexar con la estructura ortorrómbica Pbnm de α -FeOOH (Cod. 00-029-0713), llamada goethita. El ancho máximo que se recoge a bajos ángulos se debe a la señal amorfa de la membrana de policarbonato.

La goethita presenta una estructura ortorrómbica, siendo los parámetros de la celda unidad $a = 0.9956$ nm, $b = 0.30215$ nm y $c = 0.4608$ nm [24]. Esta estructura se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones (O^{2-} y OH^-) a lo largo de la dirección [010] con los iones Fe^{3+} ocupando la mitad de los sitios octaédricos de cada capa. Cada ion Fe está rodeado por tres O^{2-} y tres OH^- que dan lugar a la disposición de octaedros $FeO_3(OH)_3$ representada en la figura 4.11 (d). Los cristales de goethita natural suelen presentar una morfología acicular [24], creciendo a lo largo de la dirección [100]. Los nanohilos electrodepositados tienden a reproducir esta estructura acicular como puede verse en los extremos de los nanohilos en la

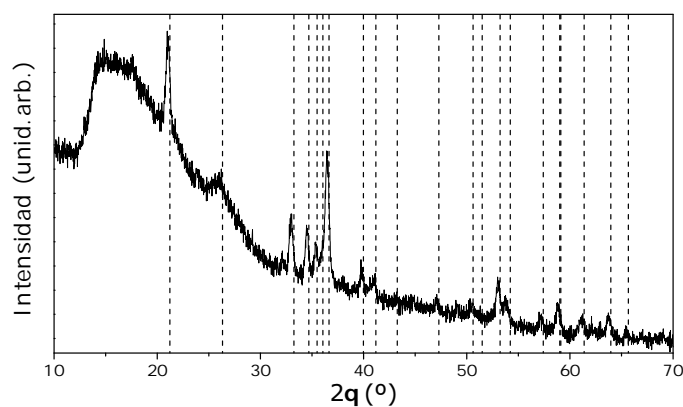


Figura 4.10. Patrón de XRD de nanohilos de goethita sintetizados mediante electrodeposición. Las líneas discontinuas indican la posición de las reflexiones de la goethita de acuerdo con la ficha 00-029-0713. Patrón medido en configuración de incidencia rasante.

figura (figura 4.11 (a)).

Mediante medidas de TEM de alta resolución y difractogramas SAED confirmamos que la estructura cristalina de los nanohilos se corresponde con la de la goethita, sin observar trazas de ninguna otra fase. La figura 4.11 (b) muestra el patrón de SAED obtenido para un nanohilo donde se puede ver la buena cristalinidad del hilo. Las direcciones marcadas con una flecha se corresponden con las direcciones $[200]$ y $[010]$ de la goethita. Patrones similares se han obtenido midiendo en diferentes partes del nanohilo y en diferentes nanohilos. En la figura 4.11 (c) se recoge una imagen de alta resolución donde se aprecian hileras de átomos paralelos al eje del hilo, separados por 0.5 nm, que se corresponden con el espaciado (200) de la goethita.

Los ciclos de histéresis de los nanohilos de goethita medidos a temperatura ambiente y a 5 K, con un campo aplicado máximo de 20 kOe, se recogen en la figura 4.12 (a). Se puede ver, que a pesar de la naturaleza antiferromagnética de la goethita, los ciclos presentan una pequeña histéresis. Para poder observar mejor este comportamiento, se ha eliminado la contribución diamagnética que

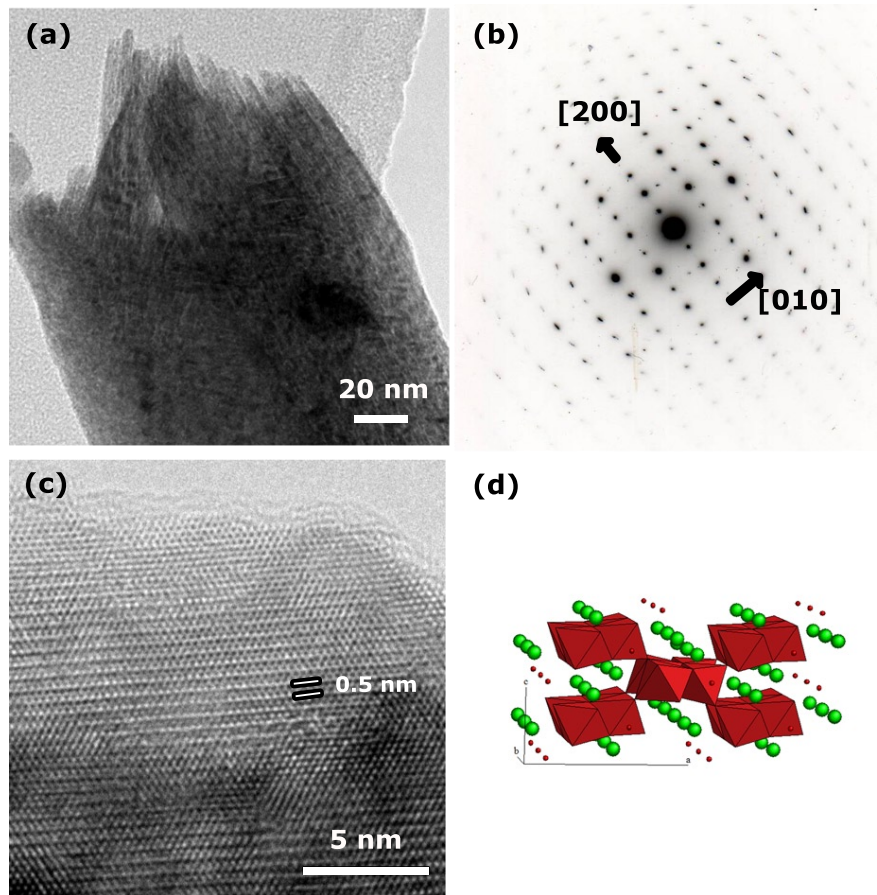


Figura 4.11. (a) Imagen de TEM del extremo de un nanohilo de goethita en el que se puede apreciar la estructura acicular. (b) Patrón de SAED de un nanohilo de goethita. Las direcciones marcadas con una flecha se corresponden con las direcciones [200] y [010] de la goethita. (c) Imagen de microscopía de transmisión de alta resolución en la que muestran los planos (002). (d) Esquema de la estructura ortorrómbica de la goethita.

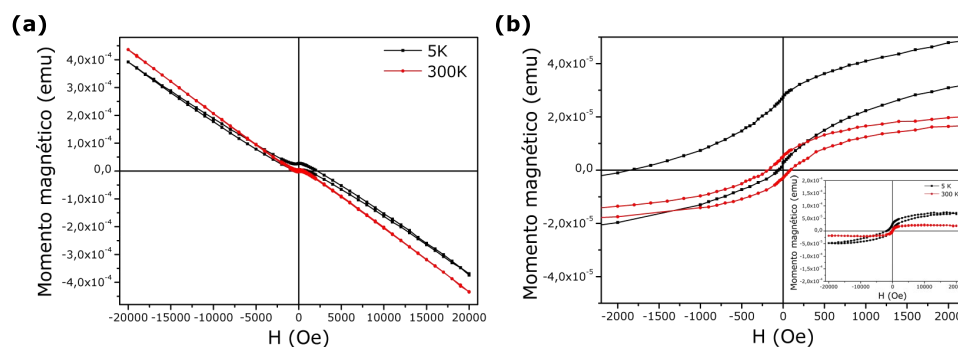


Figura 4.12. Curvas de histéresis de nanohilos de goethita sintetizados mediante electrodeposición medidos a 5 K (línea negra) y a temperatura ambiente (línea roja).

presentan las medidas (*inset* de la figura 4.12 (b)) y se ha aumentado la parte central de los ciclos de histéresis, correspondiente a campos aplicados pequeños (figura 4.12 (b)). El ciclo de histéresis a temperatura ambiente está saturado. Sin embargo, no está saturado a baja temperatura, lo que podría indicar la presencia de una fuerte anisotropía magnética a baja temperatura. Para la muestra medida a temperatura ambiente el campo coercitivo es de 170 Oe, resultado coherente con los valores observados en estudios anteriores [118–121], y para el ciclo medido a 5 K obtenemos un campo coercitivo de 490 Oe.

La característica más importante de los ciclos de histéresis obtenidos es el efecto de *exchange bias*, que produce un desplazamiento del ciclo de histéresis en el eje del campo magnético aplicado [8]. En cristales naturales de goethita, la presencia de *exchange bias* ha sido asociada a inclusiones de hematita, detectada mediante medidas de XRD [118]. El acoplamiento entre estas inclusiones de hematita y los cristales de goethita sería el responsable del desplazamiento del ciclo observado. Sin embargo, en los nanohilos obtenidos en este trabajo, las medidas de XRD y HRTEM solo muestran la presencia de goethita.

Para estudiar en profundidad las propiedades magnéticas de los nanohilos de goethita obtenidos y confirmar la no existencia de otras fases magnéticas, se ha medido y analizado la evolución de la imanación con la temperatura

bajo diferentes campos aplicados. La evolución de la imanación bajo un campo aplicado grande (10 kOe) se muestra en la figura 4.13 (a) -bajas temperaturas- y figura 4.13 (b) -altas temperaturas. A parte del cambio pronunciado que se observa para temperaturas por debajo de 50 K, la imanación es prácticamente constante hasta 345-350 K. Alrededor de esta temperatura, la imanación decae bruscamente indicando una transición de fase, relacionada con la temperatura de Néel (T_N) de la goethita. La T_N para la goethita masiva es de 400 K [118, 122, 123]. Un valor menor de T_N en el caso de nanohilos es esperable debido a la disminución de los primeros vecinos en los átomos de la superficie lo que lleva a una disminución del canje. Una nueva disminución de la imanación observada a 560-580 K puede atribuirse a la deshidratación de la goethita lo que da lugar a la formación de hematita, α -Fe₂O₃ [118, 123-126].

Las curvas FC y ZFC se recogen en la figura 4.13 (c). La curva FC va disminuyendo según aumenta la temperatura mientras que la ZFC se mantiene prácticamente constante apareciendo un ligero máximo a 50 K. Salvo este pequeño máximo no se observa ninguna transición para la FC/ZFC hasta temperatura ambiente. La temperatura de Morin de la hematita en volumen se encuentra a 262 K, pudiendo reducirse para el caso de nanohilos de hematita hasta 120 K [127] o incluso a valores tan bajos como 80 K [47]. Como se ha dicho antes, para los nanohilos de goethita no se observa ninguna transición en el rango de temperaturas entre 50-300 K lo que excluye la presencia de impurezas de hematita en los nanohilos de goethita.

Podemos concluir por tanto que los nanohilos sintetizados están compuestos únicamente por goethita. La pequeña contribución ferromagnética observada en el ciclo de histéresis se espera que sea debida a momentos magnéticos desapareados en la superficie. El fenómeno de *exchange bias* observado puede explicarse como un acoplo entre estos momentos magnéticos de la superficie y el volumen del nanohilo, que es antiferromagnético.

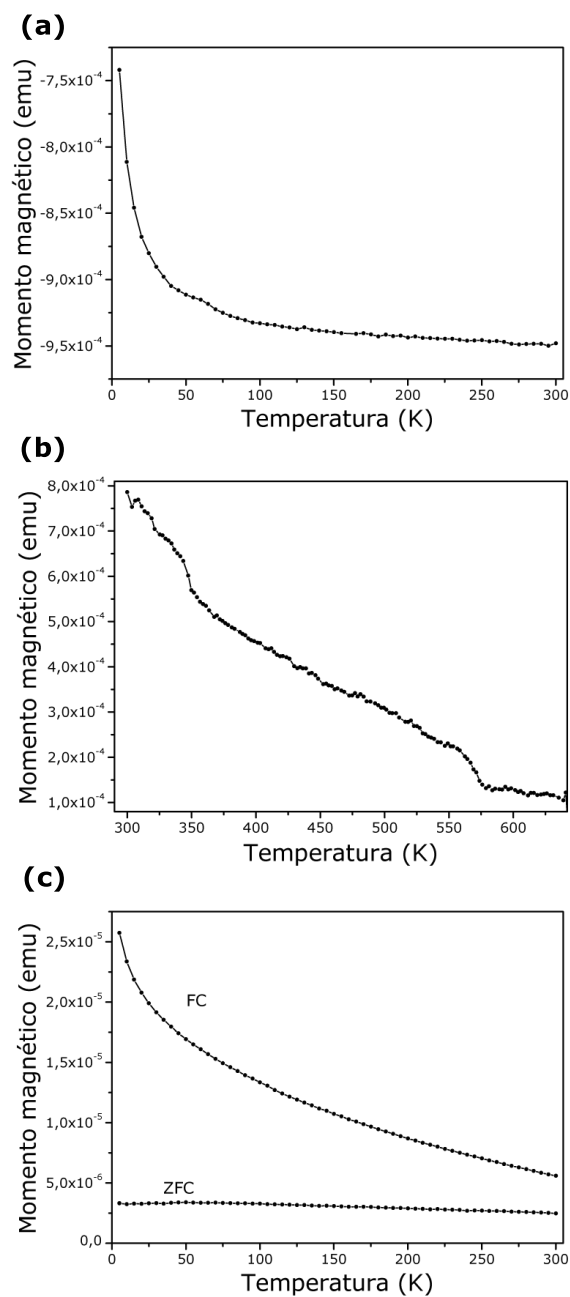


Figura 4.13. (a) Evolución de la imanación con la temperatura con un campo aplicado de 10 kOe para bajas temperaturas y (b) altas temperaturas. (c) Curvas FC/ZFC con campo aplicado de calentamiento de 100 Oe y curva FC enfriada de 300 K a 5 K en un campo de 20 kOe.

4.2.3 Conclusiones

En este apartado hemos analizado los resultados obtenidos de la electrodeposición directa de nanohilos de óxido de hierro. Los nanohilos obtenidos por este método están formados por goethita, α -FeOOH, y presentan una superficie más lisa que los nanohilos obtenidos mediante oxidación térmica a partir de nanohilos metálicos. Los nanohilos de goethita son monocristalinos y tienden a reproducir la estructura acicular observada para cristales naturales de goethita.

A pesar de la naturaleza antiferromagnética de la goethita, obtenemos ciclos de histéresis con campo coercitivo de 170 Oe a temperatura ambiente y 490 Oe a 5 K, debida a la presencia de momentos magnéticos desapareados en la superficie. Hemos observado *exchange bias* a baja temperatura, asociado a un acoplo entre estos momentos magnéticos de la superficie y el volumen del nanohilo. La temperatura de Néel obtenida para estos nanohilos se encuentra entre 345-350 K, valor menor que el observado para goethita masiva. Esta disminución está asociada con la contribución de los átomos de superficie, en los que el canje es menor.

CAPÍTULO 5

Nanohilos de óxido de cobalto

El procedimiento de síntesis de nanohilos de óxido de cobalto es similar al utilizado en la sección 4.1 para la síntesis de nanohilos de óxido de hierro: electrodeposición de los nanohilos metálicos de cobalto y oxidación posterior mediante un tratamiento térmico.

5.1 Síntesis de las muestras

Para depositar los nanohilos de cobalto se ha utilizado un electrolito compuesto por 0,5 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0,5 M H_3BO_3 . El pH se ha ajustado a 2.8 añadiendo unas gotas de H_2SO_4 al 10 %. Las muestras se han crecido bajo control potencioestático a $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -1.0$ V. Se han utilizado membranas de 10, 50 y 100 nm de diámetro nominal de poro y se han depositado durante 70, 100 y 150 s respectivamente.

Los nanohilos de cobalto, una vez eliminada la membrana de policarbonato con diclorometano, se oxidaron en atmósfera de O_2 con dos tratamientos diferentes: a 400°C durante 2 horas y a 600°C durante 6 horas.

5.2 Caracterización de las muestras

5.2.1 Morfología de los nanohilos

Estudiamos el cambio en la morfología de los nanohilos debido al proceso de oxidación. En la figura 5.1 se recogen imágenes de SEM de los nanohilos de cobalto crecidos en membranas con diámetro nominal de poro de 100 y 10 nm (a) y (b) respectivamente. También se recogen imágenes de los nanohilos tras el tratamiento térmico a 600°C 6 h, para 100 y 10 nm (c) y (d) respectivamente. Para tomar las imágenes de SEM de los nanohilos antes de la oxidación, la película de oro se ha eliminado, liberando los hilos sobre una oblea de silicio. La longitud de los nanohilos de la muestra crecida en membranas de 100 nm de diámetro de poro es de 2 μm y su diámetro de aproximadamente 165 nm. Los nanohilos de la muestra de 10 nm son tan largos que en su mayoría aparecen rotos por lo que no se puede dar un valor de su longitud, aunque se aprecia que la relación de aspecto es mucho mayor que para los hilos crecidos en membranas de 100 nm de diámetro nominal de poro. El diámetro de estos nanohilos medido en su zona intermedia es de aproximadamente 50 nm.

Para las muestras oxidadas, la película de oro se ha mantenido como sustrato. La densidad de hilos es muy parecida antes y después del tratamiento, indicando que el proceso de oxidación es válido para la obtención de nanohilos de óxido de cobalto. Para los hilos de mayor diámetro, éstos mantienen una orientación casi vertical al sustrato. Sin embargo, los hilos crecidos en membranas de 10 nm de diámetro de poro se encuentran tumbados debido a su mayor relación de aspecto. Se observa que los nanohilos, una vez oxidados (figura 5.1 (c) y (d)) presentan una superficie mucho más rugosa e incluso para el caso de los nanohilos crecidos en membranas de 100 nm de poro, se aprecian unas estructuras secundarias en forma de hilos muy finos que nacen a partir del nanohilo original depositado. Esto ya lo habíamos observado al utilizar este método de síntesis (electrodeposición + oxidación) para el caso de nanohilos de hematita. Pensamos que puede ser debido a un crecimiento de

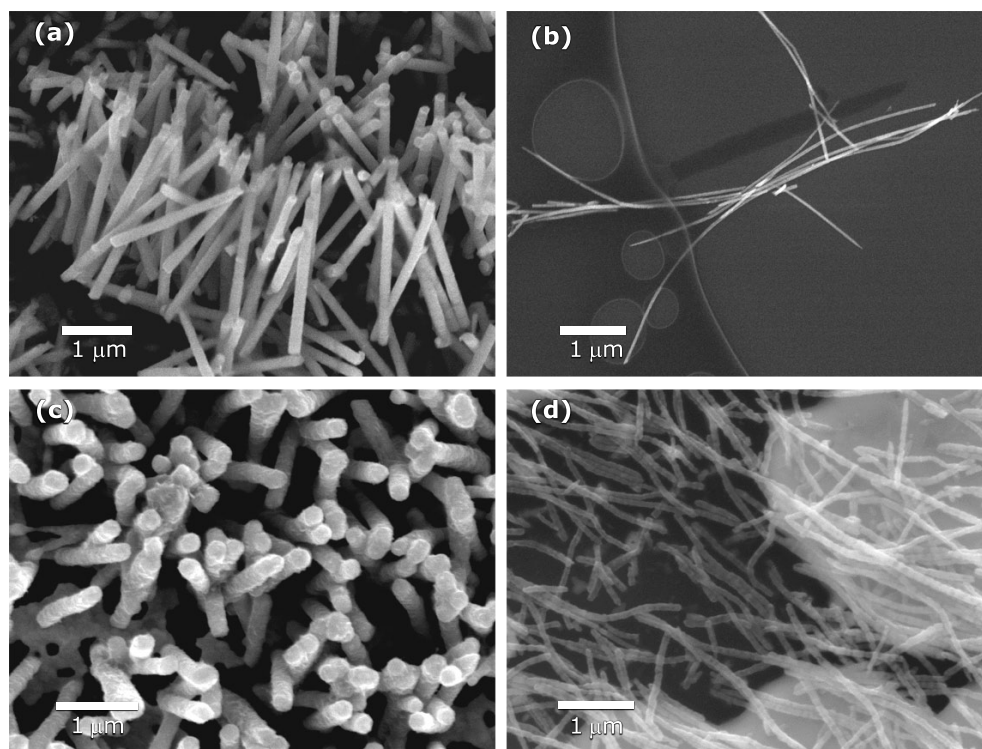


Figura 5.1. Imágenes de SEM de nanohilos de cobalto (a) crecidos en membranas de 100 nm de diámetro de poro y (b) 10 nm y de nanohilos de óxido de cobalto sintetizados a partir de un tratamiento térmico en atmósfera de O_2 a 600°C durante 6 h, (c) 100 nm y (d) 10 nm.

tipo vapor-sólido (VS), en los que el material precursor se evapora formándose una atmósfera sobresaturada, que favorece la recondensación que da lugar a la formación de distintas micro- y nanoestructuras [61]. Para los hilos crecidos en membranas de 10 nm de poro, en la figura 5.1 (d), se observa una estructura en forma de “vaina” o “collar de perlas”. Esta morfología ha sido ya observada por otros autores [100] para nanohilos crecidos en membranas de policarbonato de diámetros muy pequeños y ha sido relacionada con el proceso de síntesis de dichas membranas. Para los hilos antes de oxidar (figura 5.1 (b)) no es posible apreciar esta forma debido a la menor resolución de la imagen. Con la oxidación, el diámetro de los nanohilos prácticamente se ha duplicado en todos los casos.

5.2.2 Estructura cristalina

Con el fin de identificar el óxido de cobalto obtenido se realizaron medidas de XRD de los nanohilos antes y después del tratamiento térmico. Los difractogramas se muestran en la figura 5.2. Los máximos más intensos (marcados con un asterisco) se corresponden con la metalización de oro realizada en las membranas antes de la deposición. Los nanohilos electrodepositados pueden indexarse con la estructura hexagonal P63/mmc de cobalto (Cod. 001-1278) y todas las muestras oxidadas, independientemente del tratamiento térmico, se corresponden con la estructura cúbica Fd-3m del Co_3O_4 (Cod. 042-1467).

Para estudiar en más detalle la microestructura de los nanohilos, se realizaron medidas de TEM y SAED. En la figura 5.3 (a) y (c) se muestran las imágenes de los nanohilos de óxido de cobalto crecidos en membranas de diámetro nominal de poro de 100 nm y 10 nm respectivamente. En los nanohilos de 100 nm puede apreciarse un cambio en el diámetro del hilo a lo largo de su longitud. Este cambio de diámetro es debido al proceso de preparación de las membranas, como ya hemos explicado en el capítulo 3. Para las membranas de 10 nm este efecto es menos pronunciado. Los patrones de difracción de electrones (figura 5.3 (b) y (d) para diámetros de 100 y 10 nm respectiva-

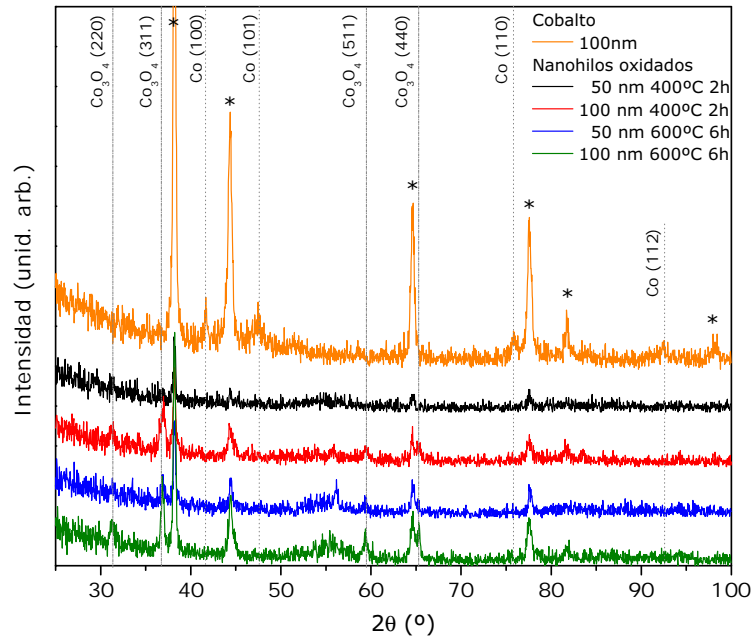


Figura 5.2. Patrones de XRD de nanohilos de cobalto y de óxido de cobalto sintetizados mediante tratamiento térmico en atmósfera de O_2 a $400^\circ C$ durante 2 h y a $600^\circ C$ durante 6 h. Patrones medidos en configuración de incidencia rasante.

mente) están formados por una serie de anillos que indican que los nanohilos son policristalinos. Las distancias medidas en los patrones de difracción de electrones son consistentes con las distancias interplanares de la estructura cúbica del Co_3O_4 , lo que concuerda con las medidas de XRD. Se aprecia un halo amorfo que puede ser debido a restos de la membrana de polycarbonato que hayan quedado durante la preparación de las muestras para TEM.

5.2.3 Caracterización magnética

Teniendo en cuenta que los óxidos de cobalto no son ferromagnéticos a temperatura ambiente, se han medido con VSM los ciclos de histéresis de las muestras crecidas en poros de 50 nm, antes y después del tratamiento térmico (figura

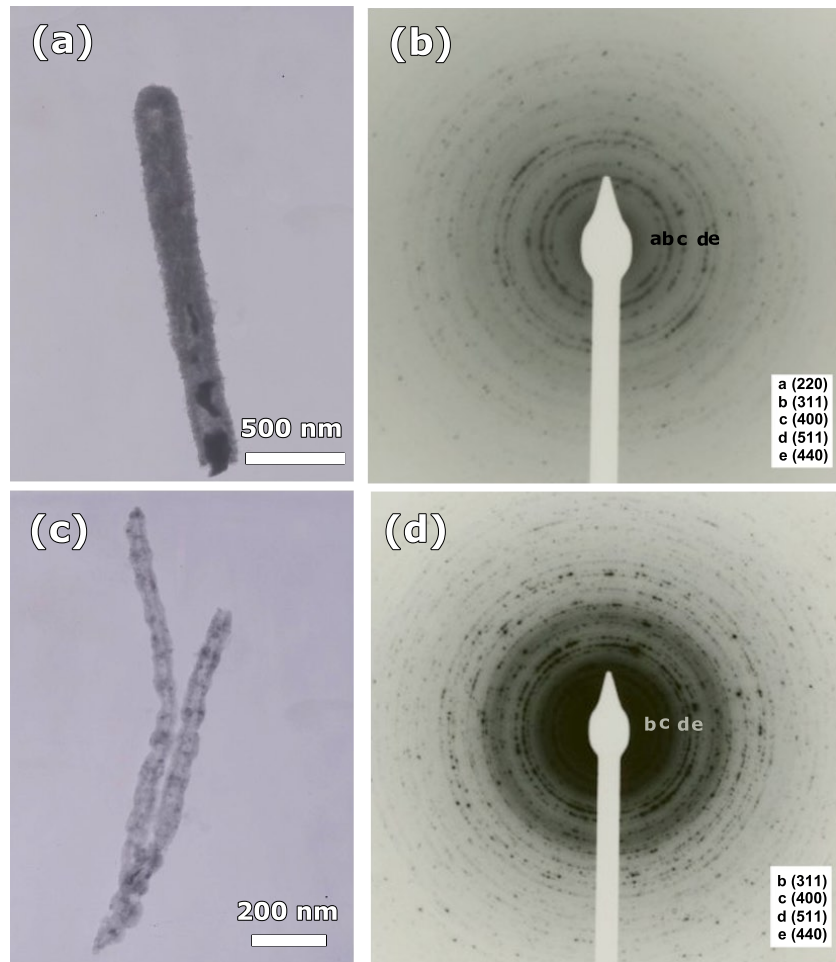


Figura 5.3. Imágenes de TEM para los nanohilos de óxido de cobalto crecidos en membranas de diámetro nominal de poro de (a) 100 nm y (c) 10 nm y patrones de SAED correspondientes (b) y (d).

5.4) para comprobar si la oxidación es completa en los nanohilos. Se puede ver que, antes de la oxidación, los hilos son ferromagnéticos. Tras el proceso de oxidación no se observa señal ferromagnética. Por tanto, los nanohilos se han oxidado completamente, pasando a ser Co_3O_4 , material antiferromagnético a temperatura ambiente y que, por tanto, no muestra ciclo de histéresis.

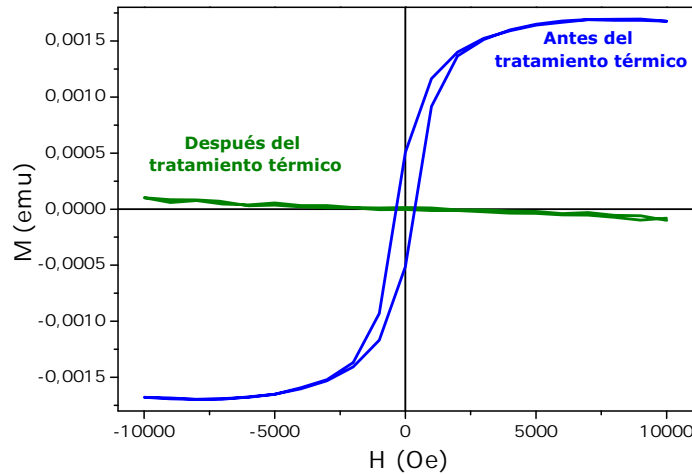


Figura 5.4. Ciclos de histéresis medidos con VSM de nanohilos de cobalto crecidos en membranas de 50 nm de diámetro de poro nominal y oxidadas en atmósfera de O_2 a 600°C durante 6 h

Para profundizar más en el estudio de las propiedades magnéticas de los nanohilos de óxido de cobalto medimos la dependencia térmica de la imanación con un campo magnético aplicado débil de 100 Oe, en condiciones de enfriamiento con y sin campo magnético (FC y ZFC, respectivamente). La figura 5.5 muestra que por encima de 30-40 K las dos curvas coinciden. Por tanto, la muestra es paramagnética a partir de esa temperatura. El Co_3O_4 como material masivo tiene una temperatura de Néel alrededor de 40K [128], aunque se ha visto que esta temperatura disminuye en el caso de nanohilos [58]. En nuestro caso observamos una transición magnética no bien definida lo que puede deberse a que los nanohilos presenten una distribución de tamaños no

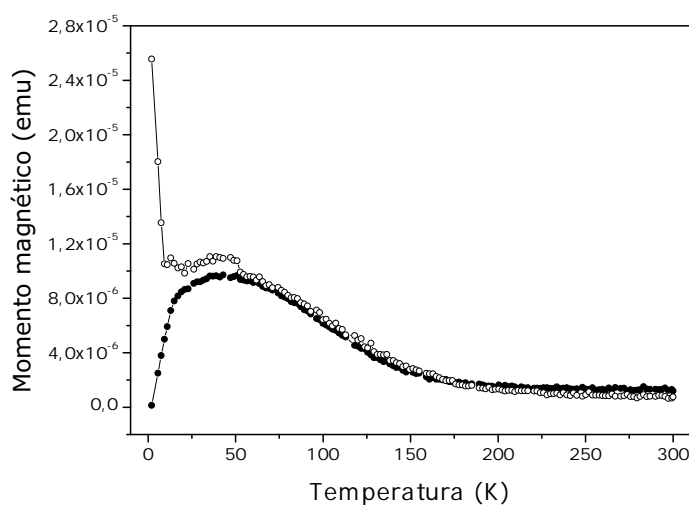


Figura 5.5. Curvas FC/ZFC para los nanohilos de óxido de cobalto crecidos en membranas de 100 nm de diámetro nominal de poro. El campo aplicado de calentamiento es 100 Oe y la curva FC ha sido enfriada de 300 K a 5 K en un campo de 20 kOe.

muy estrecha. El brusco aumento de la curva FC para bajas temperaturas se puede explicar debido a los espines de superficie desapareados, que aparecen bloqueados en la dirección del campo magnético [59].

5.2.4 Catodoluminiscencia

Los espectros de emisión de catodoluminiscencia de las muestras crecidas en membranas de diámetro nominal de poro de 10, 50 y 100 nm se recogen en la figura 5.6. La emisión del sustrato de silicio, el cual probablemente esté también oxidado, está centrada alrededor de 3.15 eV, por lo que la luminiscencia observada se puede atribuir totalmente a los nanohilos de óxido de cobalto.

La muestra crecida en una membrana de 50 nm y oxidada a 600°C durante 6h muestra picos centrados en 2.14, 1.88, 1.69, 1.62, 1.56 y 1.52 eV. En el caso de los nanohilos crecidos en un poro con diámetro de 100nm y sometidos al mismo tratamiento térmico, las bandas que se observan son prácticamente las

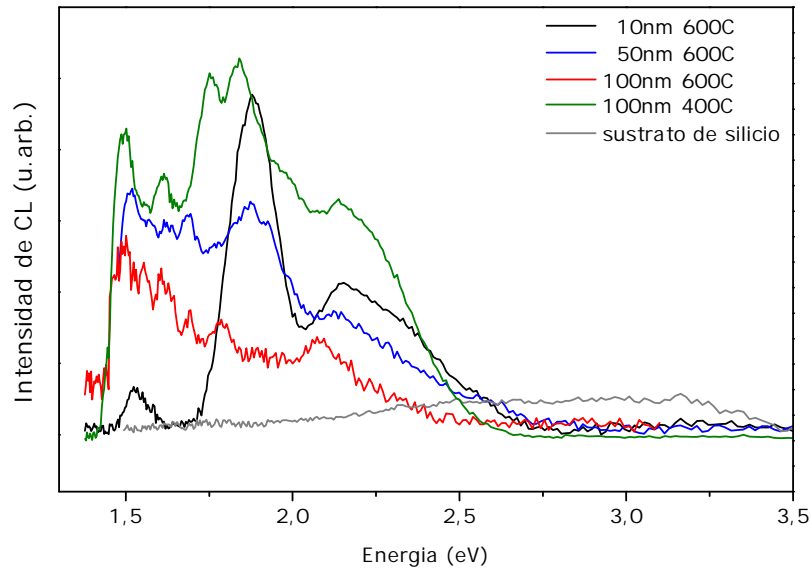


Figura 5.6. Espectro de CL para los nanohilos de óxido de cobalto crecidos en membranas de diámetro nominal de poro de 100, 50 y 10 nm.

mismas ligeramente desplazadas hacia menores energías (2.08, 1.79, 1.69, 1.60, 1.55 y 1.50 eV). Para las muestras oxidadas a 400°C durante 2h el espectro de CL es muy parecido al medido para las muestras oxidadas a 600°C durante 6h. Se observan bandas a 2.14, 1.84, 1.75, 1.61 y 1.50 eV. Por lo que se puede decir que no se observan diferencias apreciables entre los dos tratamientos térmicos. En el espectro de CL de la muestra crecida en un poro de 10 nm de diámetro y oxidada a 600°C durante 6h se aprecia una emisión dominante a 1.88 eV y otras dos bandas a 2.15 y 1.52 eV. Estas tres bandas también se observaron en el caso de los nanohilos de mayor diámetro. Un resumen de las bandas de absorción observadas se recoge en la tabla 5.1.

Como ya hemos comentado en la introducción, las propiedades de los óxidos de cobalto casi no han sido estudiadas. Dong y col. han encontrado una banda muy débil centrada alrededor de 2.07 eV para el espectro de PL a temperatura ambiente de nanohilos de Co_3O_4 , relacionando esta emisión con el borde de

Tabla 5.1. Bandas de emisión CL para los nanohilos de Co_3O_4 .

Muestras	Energía en eV de las bandas observadas					
100 nm 600°C 6h	1.50	1.55	1.60	1.69	1.79	2.08
50 nm 600°C 6h	1.52	1.56	1.62	1.69	1.88	2.14
10 nm 600°C 6h	1.52				1.88	2.15
100 nm 400°C 2h	1.50		1.61	1.75	1.84	2.14
Asignación	$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$				Transición intraiónica	Borde de banda

banda del óxido [61]. La banda de valencia del Co_3O_4 tiene un carácter O 2p fuerte, mientras que la mayor contribución a la banda de conducción está dada por los orbitales 3d del Co^{2+} ¹. El pico de CL observado alrededor de 2.14 eV en las muestras estudiadas en este trabajo está probablemente relacionado con transiciones entre estas dos bandas y corresponde por lo tanto a emisión de borde de banda [129, 130]. Realmente, el valor recogido en la literatura para esta zanja directa de energía prohibida varía entre 2.0 y 2.2 eV a temperatura ambiente [130–132].

Por otro lado, la presencia de iones Co^{3+} da lugar a una sub-banda situada en la zanja de energía prohibida anteriormente mencionada. El pico observado a (1.79-1.88) eV puede corresponderse con la transición $1\text{T}_{1g} \rightarrow 1\text{A}_{1g}$ Co^{3+} , observada a 1.87 eV en medidas de absorción en Co_3O_4 cerámico [133]. El origen de las transiciones de baja energía observadas entre 1.50 y 1.75 eV es más difícil de establecer. Se han asociado bandas de absorción en este rango de energías a transiciones de transferencia de carga entre iones Co^{2+} y Co^{3+} [129, 133]. Además, la gran superficie específica de estas nanoestructuras puede modificar el campo cristalino puesto que la coordinación de los iones de cobalto de la superficie es diferente a la del material masivo.

Las emisiones a bajas energías para el caso de los nanohilos de menor diámetro aparecen bloqueadas. Como se ha explicado antes, estas emisiones

¹El Co_3O_4 tiene una estructura tipo espinela con una valencia mixta del cobalto (II, III).

han sido asociadas con las transiciones de transferencia de carga entre los iones de Co. Una distorsión en los alrededores de las posiciones atómicas de los iones Co^{2+} y Co^{3+} podría ser responsable de este efecto puesto que los nanohilos de menor diámetro tienen mas proporción de átomos en superficie.

5.3 Conclusiones

En este capítulo se han expuesto y discutido los resultados relacionados con la síntesis de nanohilos de óxido de cobalto a partir de la electrodeposición de nanohilos de cobalto y su posterior tratamiento térmico en atmósfera de O_2 para dos temperaturas y tiempos diferentes. En ambos casos, obtenemos una gran densidad de nanohilos, policristalinos, formados por Co_3O_4 . Estos nanohilos poseen un diámetro mayor, casi el doble, que el de los hilos de cobalto electrodepositados y poseen una superficie más rugosa.

Los nanohilos de Co_3O_4 son antiferromagnéticos a temperatura ambiente, con una temperatura de Néel de 30-40 K.

En los espectros de CL hemos obtenido para todas las muestras una banda centrada en 2.14 eV asociada a la absorción del borde de banda del Co_3O_4 . Entre 1.79 y 1.88 eV aparece una banda relaciona con transiciones intraiónicas del Co^{3+} . Las transiciones a baja energía se han asociado a transiciones de transferencia de carga entre iones Co^{2+} y Co^{3+} . Estas emisiones a bajas energías aparecen bloqueadas para los nanohilos de menor diámetro debido a una distorsión de las posiciones atómicas de los iones por la mayor proporción de átomos en superficie.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis doctoral. Como objetivo principal se había fijado la obtención de nanohilos magnéticos mediante la técnica de electrodeposición dentro de los poros de membranas nanoporosas de policarbonato. En la memoria mostramos que mediante este método es posible la síntesis de una gran densidad de nanohilos para los tres casos estudiados: aleaciones de FeNi, óxidos de hierro y óxidos de cobalto. Dividiremos las conclusiones en estos tres apartados al igual que hemos hecho con los capítulos de resultados.

6.1 Aleaciones de FeNi

Mediante electrodeposición a partir de un electrolito basado en los sulfatos de Fe y de Ni hemos crecido películas delgadas y nanohilos de diferentes diámetros. Hemos observado que los nanohilos crecidos dentro de los poros de membranas de policarbonato no son perfectamente cilíndricos si no que se ensanchan en el centro debido al proceso de obtención de las membranas.

El estudio de la morfología de las películas delgadas ha mostrado que las películas crecidas a bajos sobrepotenciales presentan una superficie con poros o zonas donde no ha habido crecimiento debido a burbujas de hidrógeno adhe-

ridas. En estos casos, los resultados de AFM han mostrado además partículas con una distribución de tamaños bastante alta. Al aumentar el potencial de crecimiento, las películas se hacen más compactas y el efecto de las burbujas de hidrógeno es menor debido a una mayor tasa de desorción.

Puesto que la electrodeposición de aleaciones de metales del grupo de hierro presenta codeposición anómala, hemos realizado un estudio de la composición en función del potencial aplicado. Hemos determinado que, tanto para las películas delgadas como para los nanohilos, la concentración de Fe se puede dividir en tres zonas en función del potencial aplicado. Para bajos sobrepotenciales hemos observado un aumento de la concentración de Fe al aumentar el sobrepotencial hasta alcanzar un máximo. A partir de ahí, la concentración de Fe empieza a disminuir, efecto asociado al control por difusión de los iones de Fe. Para sobrepotenciales más altos, la concentración de Fe en las muestras es similar a la concentración de iones Fe^{2+} en el electrolito debido que, en esta región, la reacción está controlada por difusión para ambas especies electroactivas. Otro efecto a resaltar es que la codeposición anómala es más pronunciada en el caso de nanohilos que en películas delgadas y ocurre en un mayor rango de sobrepotenciales.

Hemos observado que los nanohilos crecidos en la primera zona presentan una concentración de Fe constante mientras que, los nanohilos crecidos en la segunda zona, presentan un gradiente de concentración: la concentración de Fe disminuye a medida que crecen los nanohilos. Al crecer nanohilos en la tercera zona, la concentración de Fe vuelve a ser constante con un valor similar a la concentración de Fe^{2+} en el electrolito.

Hemos observado que las burbujas de hidrógeno adheridas a la superficie de las películas delgadas distorsionan las líneas de campo lo que implica un cambio de composición alrededor de su huella. En algunas ocasiones, en la zona debajo de la burbuja no hay crecimiento. Para el caso de los nanohilos, las burbujas de hidrógeno adheridas a la membrana no sólo provocan un cambio de composición que varía en función de la distancia a la burbuja, sino que

también hemos observado un aumento de la longitud de los nanohilos más cercanos.

Con intención de profundizar en los fenómenos que tienen lugar durante la codeposición de este tipo de aleaciones hemos realizado voltametrías cíclicas en los diferentes cátodos. Hemos observado que en la parte catódica aparecen dos picos que se desplazan hacia sobrepotenciales menores para los poros más pequeños. El primer pico observado no tiene correspondiente en la zona anódica, hecho asociado al impedimento de la nucleación debido a adsorción de hidrógeno, H_{ADS} , o de otras especies químicas.

6.2 Nanohilos de óxido de hierro

En este capítulo hemos investigado dos métodos diferentes de preparación de nanohilos de óxidos de hierro. El primero ha consistido en la síntesis de nanohilos de hierro seguido de una posterior oxidación térmica y el segundo en la electrodeposición directa del óxido en los poros de la membrana.

6.2.1 Óxidos de hierro mediante tratamientos térmicos

Mediante electrodeposición a partir de un electrolito compuesto por sulfato de hierro y ácido bórico hemos sintetizado una gran densidad de nanohilos de hierro. Hemos estudiado la oxidación de estos nanohilos tras someterlos a un tratamiento térmico a 500°C durante 2 h en dos atmósferas diferentes, aire y vacío. En ambos casos se obtienen nanohilos de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuyo diámetro prácticamente es el doble que el de los nanohilos metálicos. Mediante medidas de XANES y espectroscopía Raman hemos comprobado que los nanohilos están totalmente oxidados y que la hematita es el único óxido presente.

Los nanohilos oxidados en vacío presentan una morfología compacta formada por cristales de gran tamaño. La temperatura de Morin, T_M , de estos nanohilos es de 250 K, ligeramente menor que la T_M de la hematita en volu-

men. Además hemos encontrado que los nanohilos parecen estar rodeados de una zona deficitaria en oxígeno que contribuye con una señal paramagnética. Tanto a temperatura ambiente como a 5 K los nanohilos oxidados en vacío presentan un comportamiento ferromagnético débil con un campo coercitivo de aproximadamente 110 Oe. El hecho de que también a 5 K presenten ciclo de histéresis puede deberse a la existencia de espines descompensados en la superficie de los nanohilos que contribuyen con una imanación neta distinta de cero en todo el rango de temperatura.

Los nanohilos oxidados en aire presentan una morfología más porosa formada por partículas más pequeñas. Estos nanohilos no presentan transición magnética a T_M , efecto asociado a un tamaño de partícula menor de 20 nm. El campo coercitivo, la imanación de saturación y la imanación de remanencia aumentan al disminuir la temperatura de 300 K a 5 K.

6.2.2 Óxidos electrodepositados

Hemos obtenido nanohilos monocristalinos de goethita, α -FeOOH, mediante electrodeposición a partir de un electrolito compuesto por $K(CH_3COO)$ y $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, trabajando a 90°C .

A pesar de la naturaleza antiferromagnética de la goethita, hemos observado comportamiento ferromagnético para los nanohilos electrodepositados, comportamiento asociado a momentos magnéticos desapareados en la superficie de los nanohilos. Al disminuir la temperatura a 5 K, el ciclo de histéresis obtenido se encuentra desplazado (*exchange bias*) debido a un acoplo entre los momentos magnéticos de la superficie y el volumen del nanohilo.

Estudiando los cambios de imanación con la temperatura para campos aplicados grandes, hemos observado la temperatura de Néel (T_N) a aproximadamente 345-350 K, valor ligeramente menor que la goethita masiva (400 K). A 560-580 K hemos encontrado otra disminución de la imanación atribuida a la deshidratación de la goethita lo que da lugar a la formación de hematita, α -Fe₂O₃.

6.3 Nanohilos de óxido de cobalto

Hemos obtenido una gran densidad de nanohilos de Co_3O_4 realizando un tratamiento térmico a nanohilos de Co previamente electrodepositados. Hemos comprobado que la fase obtenida no varía ni con el diámetro de los nanohilos ni con el tratamiento térmico para las temperaturas y atmósferas utilizadas. Al igual que el caso de los nanohilos de óxido de hierro obtenidos mediante tratamiento térmico, el diámetro de los nanohilos de Co_3O_4 es mayor que el de los nanohilos de cobalto. Los nanohilos obtenidos de esta manera son policristalinos.

Las medidas magnéticas a temperatura ambiente no muestran señal ferromagnética, lo que confirma la oxidación completa de los nanohilos. Las medidas a baja temperatura muestran una temperatura de Néel entre 30-40 K, transición que hemos encontrado no bien definida posiblemente debido a una variación en el tamaño de los nanohilos.

Las medidas de CL muestran una banda centrada en 2.14 eV, asociada a la emisión del borde de banda. La emisión entre 1.79-1.88 eV puede ser debida a una sub-banda situada en la zanja de energía prohibida por la presencia de iones Co^{3+} . Las transiciones de baja energía observadas entre 1.50 y 1.75 eV están asociadas a la transferencia de carga entre iones Co^{2+} y Co^{3+} .

Prácticamente no existen diferencias entre los espectros de CL de las muestras estudiadas salvo en el caso de los nanohilos crecidos en membranas de 10 nm de diámetro nominal de poro para las que las emisiones a bajas energías aparecen bloqueadas. Una distorsión en los alrededores de las posiciones atómicas de los iones Co^{2+} y Co^{3+} podría ser responsable de este efecto puesto que los nanohilos de menor diámetro tienen más proporción de átomos en superficie.

APÉNDICE A

Lista de acrónimos y símbolos

Símbolo	Descripción
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CAI	Centro de Asistencia a la Investigación
CL	Catodoluminiscencia
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CV	Voltametría cíclica
D	Coeficiente de difusión
d_{hkl}	Distancia entre la familia de planos hkl
e	Carga del electrón ($1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
E	Potencial real del electrodo
E^0	Potencial estándar
E_{eq}	Potencial de equilibrio
E_p^a	Potencial para el máximo de corriente de la reacción anódica
E_p^c	Potencial para el máximo de corriente de la reacción catódica
EDX	Análisis de rayos X por dispersión de energía

Símbolo	Descripción
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
F	Constante de Faraday ($F = N_A e^- = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$)
FC	Curva de imanación con temperatura precedida de enfriamiento con campo magnético aplicado
fcc	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
H_{ap}	Campo magnético aplicado
H_c	Campo coercitivo
hcp	Estructura cristalina hexagonal compacta
i	Densidad de corriente
i_l	Densidad de corriente límite
i_p^a	Máximo de intensidad de la reacción anódica
i_p^c	Máximo de intensidad de la reacción catódica
ICV	Instituto de Cerámica y Vidrio
IHP	Plano Interno de Helmholtz: <i>Inner Helmholtz Plane</i>
IMA	Instituto de Magnetismo Aplicado
M	Imanación
M_s	Imanación de saturación
OHP	Plano Externo de Helmholtz: <i>Outer Helmholtz Plane</i>
R	Constante de los gases ($R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S	Area del electrodo
SAED	Difracción de electrones de area seleccionada.
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UCM	Universidad Complutense de Madrid
T_N	Temperatura de Néel
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante

Símbolo	Descripción
XRD	Difracción de rayos X
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X
ZFC	Curva de imanación con temperatura de la muestra des- imanada
δ	Espesor de la capa de difusión
η	Sobrepotencial ($\eta = E - E_{eq}$)
λ	Longitud de onda
θ_{hkl}	Angulo entre la radiación incidente y la familia de planos hkl

Referencias

- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, Engineering and Science, XXIII (5) (1960).
- [2] G. E. Possin, *A Method for Forming Very Small Diameter Wires*, Rev. Sci. Instrum., 41 (5) (1970) 772–774.
- [3] W. Lee, *The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications*, JOM, 62 (6) (2010) 57–63.
- [4] R. C. Furneaux, W. R. Rigby y A. P. Davidson., *The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*, Nature, 337 (1989) 147–149.
- [5] B. E. Fischer y R. Spohr, *Production and use of nuclear tracks - Imprinting structure on solids*, Rev. Mod. Phys., 55 (4) (1983) 907–948.
- [6] C. R. Martin, *Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach*, Science, 266 (1994) 1961–1966.
- [7] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien y P. C. Searson, *Tuning the properties of magnetic nanowires*, IBM J. Res. Dev., 49 (2005) 79–102.
- [8] M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2010).
- [9] P. C. Andricacos y N. Robertson, *Future directions in electroplated materials for thin film recording heads*, IBM J. Res. Dev., 42 (1998) 671–680.
- [10] S. Kawahito, Y. Sasaki, H. Sato, T. Nakamura y Y. Tadakoro, *A Fluxgate Magnetic Sensor with Micro-Solenoids and Electroplated Permalloy Cores*, Sensors and Actuators A, 43 (1994) 128–134.
- [11] P. Ripka, *Magnetic Sensors and Magnetometers* (Artech House, 2001).

- [12] S. S. P. Parkin, M. Hayashi y L. Thomas, *Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory*, Science, 320 (2008) 190–194.
- [13] D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, y R. P. Cowburn, *Magnetic Domain-Wall Logic*, Science, 309 (2005) 1688–1692.
- [14] J. Wróbel, T. Dietl, A. Lusakowski, G. Grabecki, K. Fronc, R. Hey, K. H. Ploog y H. Shtrikman, *Spin Flitering in a Hybrid Ferromagnetic-Semiconductor Microstructure*, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 246601.
- [15] Z. K. Wand, V. L. Zhang, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, S. Jain y A. O. Adeyeye, *Nanostructured Magnonic Crystals with Size-Tunable Bandgaps*, ACS Nano, 4 (2010) 643–648.
- [16] M. Donolato, B. T. B. T. Dalslet, C. D. Damsgaard, K. Gunnarsson, C. S. Jacobsen, P. Svedlindh y M. F. Hansen, *Size-dependent effects in exchange-biased planar Hall effect sensor crosses*, J. Appl. Phys., 109 (2011) 064511.
- [17] R. P. G. McNeil, R. J. Schneble, M. Kataoka, C. J. B. Ford, T. Kasama, R. E. Dunin-Borkowski, J. M. Feinberg, R. J. Harrison, C. H. W. Barnes, D. H. Y. Tse, T. Trypiotis, J. A. C. Bland, D. Anderson, G. A. C. Jones y M. Pepper, *Localized Magnetic Fields in Arbitrary Directions using Patterned Nanomagnets*, Nano Lett., 10 (2010) 1549–1553.
- [18] S. Dunn, Nickel Magazine, 26 (2) (2011).
- [19] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*, number v. 1 in Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice (Academic Press Inc., 1963).
- [20] L. Perez, K. Attenborough, J. De Boeck, J. P. Celis, C. Aroca, P. Sánchez, E. López y M.C. Sánchez, *Magnetic properties of CoNiFe alloys electrodeposited under potential and current control conditions*, J. Magn. Magn. Mater., 242 (2002) 163–165.
- [21] A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár y L. Péter, *Spontaneous near-substrate composition modulation in electrodeposited Fe-Co-Ni alloys*, Electrochem. Commun., 11 (6) (2009) 1289 – 1291.
- [22] L. Péter, G. L. Katona, Z. Berényi, K. Vad, G. A. Langer, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, L. Pogány y I. Bakonyi, *Electrodeposition of Ni-Co-Cu/Cu multilayers 2. Calculations of the element distribution and experimental depth profile analysis*, Electrochim. Acta, 53 (2007) 837–845.

- [23] L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker y G. Molnár, *On the composition depth profile of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys*, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4734–4741.
- [24] R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (John Wiley & Sons, 2003).
- [25] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones y J. Dobson, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003) R167–R181.
- [26] H.Y. Tseng, C.Y. Lee, Y.H. Shih y X.Z. Lin AND G.B. Lee, *Hyperthermia cancer therapy utilizing superparamagnetic nanoparticles*, *Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, (2007) 163–166.
- [27] <http://www.cancer.org>.
- [28] P. Wust, U. Gneveckow, M. Johannsen, D. Böhmer, T. Henkel, F. Kahmann, J. Sehouli, R. Felix, J. Rieke y A. Jordan, *Magnetic nanoparticles for interstitial thermotherapy - feasibility, tolerance and achieved temperatures*, *Int. J. Hyperthermia*, 22 (8) (2006) 673–685.
- [29] M. Johannsen, U. Gneveckow, K. Taymoorian, B. Thiesen, N. Waldöfner, R. Scholz, K. Jung, A. Jordan, P. Wust y S. A. Loening, *Morbidity and quality of life during thermotherapy using magnetic nanoparticles in locally recurrent prostate cancer: Results of a prospective phase I trial*, *Int. J. Hyperthermia*, 23 (3) (2007) 315–323.
- [30] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim y J. W. Simons, *Nanotechnology Applications in Cancer*, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 9 (2007) 257–288.
- [31] <http://www.magforce.de/en/home.html>.
- [32] P. M. Sinha, G. Valco, S. Sharma, X. Liu y M. Ferrari., *Nanoengineered devices for drug delivery application.*, *Nanotechnology*, 15 (2004) S585–S589.
- [33] M.F. Bellin, *MR contrast agents, the old and the new.*, *Eur. J. Radiol.*, 60 (2006) 314–323.
- [34] L. A. Bauer, D. H. Reich y G. J. Meyer, *Selective Functionalization of Two-Component Magnetic Nanowires*, *Langmuir*, 19 (2003) 7043–7048.
- [35] N. S. Birenbaum A. M. Fond AND, E. J. Felton, D. H. Reich y G. J. Meyer, *Preferential noncovalent immunoglobulin G adsorption onto hydrophobic segments of multi-functional metallic nanowires*, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 186 (2007) 57–64.

- [36] B. Wildt, P. Mali y P. C. Searson, *Electrochemical Template Synthesis of Multisegment Nanowires: Fabrication and Protein Functionalization*, Langmuir, 22 (2006) 10528–10534.
- [37] C. R. Martin y P. Kohli, *The Emerging Field of Nanotube Biotechnology*, Nature Reviews, 2 (2003) 29–37.
- [38] S. J. Son, X. Bai, A. Nan, H. Ghandehari y S. B. Lee, *Template synthesis of multifunctional nanotubes for controlled release*, J. Control. Release, 114 (2006) 143–152.
- [39] A. Hultgren, M. Tanase, C. S. Chen, G. J. Meyer y D. H. Reich, *Cell manipulation using magnetic nanowires*, J. Appl. Phys., 93 (2003) 7554–7556.
- [40] A. K. Salem, P. C. Searson y K. W. Leong, *Multifunctional nanorods for gene delivery*, Nat. Mater., 2 (2003) 668–671.
- [41] C.-W. Kuo, J.-J. Lai, K. H. Wei y P. Chen, *Studies of Surface-Modified Gold Nanowires Inside Living Cells*, Adv. Funct. Mater., 17 (2007) 3707–3714.
- [42] K. C.-F. Leung, Y.-X. J. Wang, H. Wang, S. Xuan, C.-P. Chak y C. H. K. Cheng, *Biological and Magnetic Contrast Evaluation of Shape-Selective Mn-Fe Nanowires*, IEEE Trans. Nanobiosci., 8 (2009) 192–198.
- [43] D. Borissov, S. Isik-Uppenkamp y M. Rohwerder, *Fabrication of Iron Nanowire Arrays by Electrodeposition into Porous Alumina*, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3133–3138.
- [44] J. M. Baik, M. Schierhorn y M. Moskovits, *Fe Nanowires in Nanoporous Alumina: Geometric Effect versus Influence of Pore Walls*, J. Phys. Chem. C, Vol., 112 (2008) 2252–2255.
- [45] S. Thongmee, H. L. Pang, J. Ding y J. Y. Lin, *Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates*, J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009) 2712–2716.
- [46] V. Haehnel, S. Fähler, P. Schaaf, M. Miglierini, C. Mickel, L. Schultz y H. Schlörb, *Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes*, Acta Mater., 58 (2010) 2330–2337.
- [47] L. Y. Zhang, D. S. Xue, X. F. Xu, A. B. Gui y C. X. Gao, *The fabrication and magnetic properties of nanowire-like iron oxide*, J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004) 4541–4548.

- [48] M. Abid, J-P. Abid, S. Jannin, S. Serrano-Guisan, I. Palaci y J-Ph. Ansermet, *Magnetotransport properties depending on the nanostructure of Fe_3O_4 nanowires*, J. Phys.: Condens. Matter, 18 (2006) 6085–6093.
- [49] S. Takada, M. Fujii, S. Kohiki, T. Babasaki, H. Deguchi, M. Mitome y M. Oku, *Intraparticle Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanocrystals*, Nano Lett., 1 (2001) 379–382.
- [50] H. Yamamoto, S. Tanaka, T. Naito y K. Hirao, *Nonlinear change of refractive index of Co_3O_4 thin films induced by semiconductor laser ($\lambda = 405 \text{ nm}$) irradiation*, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 999–1001.
- [51] W. Y. Li, L. N. Xu y J. Chen, *Co_3O_4 Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors*, Adv. Funct. Mater., 15 (2005) 851.
- [52] G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, J. Yao, J. H. Ahn, H. K. Liu y S. X. Dou, *Nanosize cobalt oxides as anode materials for lithium-ion batteries*, J. Alloy. Compd., 340 (2002) L5–L10.
- [53] G. A. El-Shobaky, M. M. Doheim, A. M. Ghosza y H. A. El-Boohy, *Catalytic conversion of ethanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ system treated with γ -irradiation*, Mater. Lett., 57 (2002) 525–531.
- [54] L. Yan, X. Zhang, T. Ren, H. Zhang, X. Wang y J. Suo, *Superior performance of nano-Au supported over Co_3O_4 catalyst in direct N_2O decomposition*, Chem. Commun., 8 (2002) 860–861.
- [55] M. Aghazadeh, *Electrochemical preparation and properties of nanostructured Co_3O_4 as supercapacitor material*, J. Appl. Electrochem., 42 (2012) 89–94.
- [56] Y. Gao, S. Chen, D. Cao, G. Wang y J. Yin, *Electrochemical capacitance of Co_3O_4 nanowire arrays supported on nickel foam*, J. Power Sources, 195 (2010) 1757–1760.
- [57] J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang y Z. Chen, *Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide (Co_3O_4) nanotubes as supercapacitor material*, Electrochim. Acta, 56 (2010) 732–736.
- [58] M. J. Benitez, O. Petravic, E. L. Salabas, F. Radu, H. Tüysüz, F. Schüth y H. Zabel, *Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co_3O_4 Nanowires*, Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 097206.
- [59] E. Salabas, A. Rumplecker, F. Kleitz, F. Radu y F. Schüth, *Exchange Anisotropy in Nanocasted Co_3O_4 Nanowires*, Nano Lett., 6 (12) (2006) 2977–2981.

- [60] K. T. Nam, D. W. Kim, P. J. Yoo, C. Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. M. Chiang y A. M. Belcher, *Virus-Enabled Synthesis and Assembly of Nanowires for Lithium Ion Battery Electrodes*, Science, 312 (2006) 885.
- [61] Z. Dong, Y. Fu, Q. Han, Y. Xu y H. Zhang, *Synthesis and Physical Properties of Co_3O_4 Nanowires*, J. Phys. Chem. C, 111 (50) (2007) 18475–18478.
- [62] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (John Wiley & Sons Inc., 1980).
- [63] M. Paunovic y M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, The ECS Series of Texts and Monographs (John Wiley & Sons, 2006).
- [64] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood series in physical chemistry (E. Horwood, 1985).
- [65] V. P. Menon y C. R. Martin, *Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles*, Anal. Chem., 67 (13) (1995) 1920–1928.
- [66] <http://www.sterlitech.com/membrane-disc-filters/polycarbonate-membranes.html>.
- [67] L. Troger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm y E. Zschech, *Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended X-ray-absorption fine-structure*, Phys. Rev. B, 46 (6) (1992) 3283–3289.
- [68] P. Pfalzer, J. P. Urbach, M. Klemm, S. Horn, M. L. denBoer, A. I. Frenkel y J. P. Kirkland, *Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra*, Phys. Rev. B, 60 (13) (1999) 9335–9339.
- [69] A. Espinosa, A. Serrano, A. Llavona, J. Jimenez de la Morena, M. Abuin, A. Figuerola, T. Pellegrino, J. F. Fernández, M. Garcia-Hernandez, G. R. Castro, y M. A. Garcia, *On the discrimination between magnetite and maghemite by XANES measurements in fluorescence mode.*, Meas. Sci. Technol., 23 (2012) 015602.
- [70] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental* (Cengage Learning Editores, 2008).
- [71] A. Hernando y J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos* (Editorial Síntesis, 2001).
- [72] A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár y L. Péter, *Spontaneous near-substrate composition modulation in electrodeposited Fe-Co-Ni alloys*, Electrochem. Commun., 11 (2009) 1289–1291.

- [73] L. J. Gao, G. W. Anderson, P. R. Norton, Z-H. Lu, J. P. McCaffrey y M. J. Graham, *Electrodeposition and characterization of magnetic Ni-Fe thin films on InP(100) surfaces*, J. Appl. Phys., 78 (1995) 5795–5799.
- [74] Y. Rheem, B. Y. Yoo, W. P. Beyermann y N. V. Myung, *Magneto-transport studies of single ferromagnetic nanowire*, Phys. Status Solidi A-Appl. Mat., 204 (12) (2007) 4004–4008.
- [75] Y. Rheem, B-Y. Yoo, B. K. Koo, W. P. Beyermann y N. V. Myung, *Synthesis and magnetotransport studies of single nickel-rich NiFe nanowire*, J. Phys. D-Appl. Phys., 40 (23) (2007) 7267.
- [76] S.-G. Cho, B. Yoo, K. H. Kim y J. Kim, *Magnetic and Microwave Properties of NiFe Nanowires Embedded in Anodized Aluminum Oxide (AAO) Templates*, IEEE Trans. Magn., 46 (2010) 420–423.
- [77] S. Aravamudhan, J. Singleton, P. A. Goddard y S. Bhansali, *Magnetic properties of Ni-Fe nanowire arrays: effect of template material and deposition conditions*, J. Phys. D-Appl. Phys., 42 (11) (2009) 115008.
- [78] H. Chiriac, O. G. Dragos, M. Grigoras, G. Ababei y N. Lupu, *Magnetotransport Phenomena in [NiFe/Cu] Magnetic Multilayered Nanowires*, IEEE Trans. Mag., 45 (2009) 4077.
- [79] X. Kou, X. Fan, H. Zhu y J. Q. Xiao, *Tunable ferromagnetic resonance in NiFe nanowires with strong magnetostatic interaction.*, Appl. Phys. Lett., 94 (11) (2009) 112509.
- [80] V. S. Rani, S. S. Yoon, B. P. Rao y C. Kim, *Template synthesis of NiFe nanowires using diblock copolymers*, Mater. Chem. Phys., 112 (2008) 1133–1136.
- [81] T. Tsuru, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima, S. K. Gogia y R. Kammel, *Electrodeposition behaviour of zinc-iron group metal alloys from a methanol bath*, J. Appl. Electrochem., 27 (1997) 209–214.
- [82] M. Ebadi, W. J. Basirun, Y. Alias y M. R. Mahmoudian, *Normal and Anomalous Codeposition of Ni-Co-Fe-Zn Alloys from EMIC/EG in the Presence of an External Magnetic Field*, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 42A (2011) 2402–2410.
- [83] M. M. Kamel, *Anomalous codeposition of Co-Ni: alloys from gluconate baths*, J. Appl. Electrochem., 37 (2007) 483–489.
- [84] H. Dahms y I. M. Croll, *The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys*, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 771.

- [85] S. Hessami y C. W. Tobias, *Insitu measurement of interfacial pH using a rotating-ring-disk electrode*, Aiche J., 39 (1) (1993) 149–162.
- [86] D. Gangasingh y J. B. Talbot, *Anomalous electrodeposition of nickel-iron*, J. Electrochem. Soc., 138 (12) (1991) 3605–3611.
- [87] H. Deligianni y L. T. Romankiw, *Insitu surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode*, IBM J. Res. Dev., 37 (2) (1993) 85–95.
- [88] M. Matlosz, *Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys*, J. Electrochem. Soc., 140 (8) (1993) 2272–2279.
- [89] B. C. Baker y A. C. West, *Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition .1. Experimental results*, J. Electrochem. Soc., 144 (1) (1997) 164–169.
- [90] B. C. Baker y A. C. West, *Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition .2. Theoretical interpretation*, J. Electrochem. Soc., 144 (1) (1997) 169–175.
- [91] N. Zech, E. J. Podlaha y D. Landolt, *Anomalous Codeposition of Iron Group Metals - II. Mathematical model*, J. Electrochem. Soc., 146 (8) (1999) 2892–2900.
- [92] N. Zech, E. J. Podlaha y D. Landolt, *Anomalous Codeposition of Iron Group Metals I. Experimental Results*, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2886–2891.
- [93] J. Vaes, J. Fransaer y J. P. Celis, *The role of metal hydroxides in NiFe deposition*, J. Electrochem. Soc., 147 (10) (2000) 3718–3724.
- [94] K. M. Yin y B. T. Lin, *Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel*, Surf. Coat. Technol., 78 (1-3) (1996) 205 – 210.
- [95] E. R. Spada, L. S. de Oliveira, A. S. da Rocha, A. A. Pasa, G. Zangari y M. L. Sartorelli, *Thin films of Fe_xNi_{1-x} electroplated on silicon (100)*, J. Magn. Magn. Mater., 272 (1) (2004) E891–E892.
- [96] J. M. Quemper, S. Nicolas, J. P. Gilles, J. P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina y E. Dufour-Gergam, *Permalloy electroplating through photoresist molds*, Sens. Actuator A-Phys., 74 (1-3) (1999) 1–4.
- [97] J. A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert y L. Schultz, *Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field*, Electrochem. Commun., 10 (2008) 1330–1333.

- [98] M. Motoyama, Y. Fukunaka, Y. H. Ogata y F. B. Prinz, *Impact of Accompanying Hydrogen Generation on Metal Nanotube Electrodeposition*, J. Electrochem. Soc., 157 (6) (2010) D357–D369.
- [99] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk y U. Staufer, *Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology*, J. Phys. Chem. B, 101 (28) (1997) 5497–5505.
- [100] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y. H. Ogata y S. Kikuchi, *Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays*, J. Electroanal. Chem., 584 (2) (2005) 84 – 91.
- [101] P. Fricoteaux y C. Rousse, *Influence of substrate, pH and magnetic field onto composition and current efficiency of electrodeposited Ni-Fe alloys*, J. Electroanal. Chem., 612 (1) (2008) 9 – 14.
- [102] K. Msellak, J. P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi y J. Amblard, *Magnetic field effects on Ni-Fe alloys codeposition*, J. Magn. Magn. Mater., 281 (2004) 295–304.
- [103] I. Flis-Kabulska, *Electrodeposition of cobalt on gold during voltammetric cycling*, J. Appl. Electrochem., 36 (2) (2006) 131–137.
- [104] J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux y M. Troyon, *Growth of Silicon Nanowires of Controlled Diameters by Electrodeposition in Ionic Liquid at Room Temperature*, Nano Lett., 8 (10) (2008) 3468–3474.
- [105] <http://cars9.uchicago.edu/ravel/software/doc/Athena/html/index.html>.
- [106] A. M. Jubb y H. C. Allen, *Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2 (10) (2010) 2804–2812.
- [107] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr y A. S. Madden, *Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition*, Phys. Chem. Chem. Phys., 9 (2007) 1736–1750.
- [108] D. Bersani, P. P. Lottici y X-Z. Ding, *Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals*, Appl. Phys. Lett., 72 (1) (1998) 73–75.
- [109] C. E. Bottani, C. Mantini, P. Milani, M. Manfredini, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac y R. Kofman, *Raman, optical-absorption, and transmission electron microscopy study of size effects in germanium quantum dots*, Appl. Phys. Lett., 69 (16) (1996) 2409–2411.

- [110] F. J. Owens y J. Orosz, *Effect of nanosizing on lattice and magnon modes of hematite*, Solid State Commun., 138 (2006) 95–98.
- [111] R. D. Zysler, M. Vasquez-Mansilla, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra y C. Saragovi, *Structure and magnetic properties of thermally treated nanohematite*, J. Magn. Magn. Mater., 224 (2001) 39–48.
- [112] R. D. Zysler, D. Fiorani y A. M. Testa, *Investigation of magnetic properties of interacting Fe_2O_3 nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater., 224 (2001) 5–11.
- [113] D. S. Xue, C. X. Gao, Q. F. Liu y L. Y. Zhang, *Preparation and characterization of haematite nanowire arrays*, J. Phys.: Condens. Matter, 15 (2003) 1455–1459.
- [114] J. M. D. Coey, *Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites*, Phys. Rev. Lett., 1971 (27) 1140–1142.
- [115] Y.Y. Xu, X.F. Rui, Y.Y. Fu y H. Zhang, *Magnetic properties of α - Fe_2O_3 nanowires*, Chem. Phys. Lett., 410 (2005) 36–38.
- [116] L. Martinez, D. Leinen, F. Martín, M. Gabas, J. R. Ramos-Barrado, E. Quagliata y E. A. Dalchiele, *Electrochemical Growth of Diverse Iron Oxide (Fe_3O_4 , α - $FeOOH$, and γ - $FeOOH$) Thin Films by Electrodeposition Potential Tuning*, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) D126–D133.
- [117] T. A. Sorenson, *Epitaxial electrodeposition of Fe_3O_4 thin films on the low-index planes of gold*, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7604–7609.
- [118] F. Martin-Hernandez y M. M. Garcia-Hernandez, *Magnetic properties and anisotropy constant of goethite single crystals at saturating high fields*, Geophys. J. Int., 181 (2) (2010) 756–761.
- [119] I. G. Hedley, *The weak ferromagnetism of goethite (α - $FeOOH$)*, Zeitschrift für Geophysik, 37 (1971) 409–420.
- [120] M. J. Dekkers, *Magnetic properties of natural goethite. Part I. Grainsize dependence of some low- and high-field related rock magnetic parameters measured at room temperature*, Geophys. J. Int., 97 (1989) 323–340.
- [121] D. J. Dunlop y Ö. Özdemir, *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers* (Cambridge University Press, 1997).
- [122] G. H. Lee, S. H. Kim, B. J. Choi, S. H. Huh, Y. Chang, B. Kim, J. Park y s. J. Oh, *Magnetic Properties of Needle-like α - $FeOOH$ and γ - $FeOOH$ Nanoparticles*, Journal of Korean Physical Society, 45 (2004) 1019–1024.

- [123] Ö . Özdemir y D. J. Dunlop, *Thermoremanence and Néel temperature of goethite*, Geophys. Res. Lett., 23 (1996) 921–924.
- [124] M. H. Francombe y H. P. Rooksby, *Structure transformations effected by the dehydration of diaspora, goethite and delta ferric oxide.*, Clay Min. Bull., 4 (1959) 1–14.
- [125] M. J Dekkers, *Magnetic behavior of natural goethite during thermal demagnetization*, Geophys. Res. Lett., 15 (1988) 538–541.
- [126] J. B. Forsyth, I. G. Hedley y C. E. Johnson, *The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeOOH)*, J. Phys. C: Solid State Phys., 1 (1968) 179–188.
- [127] C. Díaz-Guerra, L. Pérez, J. Piqueras y M. F. Chioncel, *Magnetic transitions in α -Fe₂O₃ nanowires*, J. Appl. Phys., 106 (2009) 104302.
- [128] S. Angelov, E. Zhecheva, R. Stoyanova y M. Atanasov, *Bulk defects in Co₃O₄, pure and slightly doped with lithium, revealed by EPR of the tetrahedral Co²⁺ ions*, J. Phys. Chem. Solids, 51 (10) (1990) 1157–1161.
- [129] K. M. E. Miedzinska, B. R. Hollebone y J. G. Cook, *An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co₃O₄ spinel films*, J. Phys. Chem. Solids, 48 (7) (1987) 649 – 656.
- [130] H. Yamamoto, S. Tanaka y K. Hirao, *Effects of substrate temperature on nanostructure and band structure of sputtered Co₃O₄ thin films.*, J. Appl. Phys., 93 (7) (2003) 4158.
- [131] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao y E. Tondello, *Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition*, Chem. Mat., 13 (2) (2001) 588–593.
- [132] R. Drasovean, R. Monteiro, E. Fortunato y V. Musat, *Optical properties of cobalt oxide films by a dipping sol-gel process*, J. Non. Cryst. Solids, 352 (2006) 1479.
- [133] M. Lenglet y C. K. Jørgensen, *Reinvestigation of the optical properties of Co₃O₄*, Chem. Phys. Lett., 229 (6) (1994) 616 – 620.